

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Geologie
Hospodaření s přírodními zdroji



Jolana Hrubá

Dusík a jeho transport v přírodních vodách
Nitrogen and its transport in natural waters

Typ závěrečné práce
Bakalářská

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: RNDr. Josef Datel, PhDr.

Praha, 2011

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 31.8. 2011

Podpis

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je literární rešerší zabývající se dusíkem vyskytujícím se v přírodních vodách a jeho vlivem na vodní ekosystémy. Další popsanou problematikou je zjištění původu dusíku v přírodních vodách a způsoby možné eliminace jeho koncentrací, mimo jiné i čištění odpadních vod. Tuto práci je možné použít pro praktický výzkum jako literární rešerši dané problematiky a způsobů jejího řešení.

SUMMARY

This thesis is literature search dealing with the nitrogen present in natural waters and its impact on aquatic ecosystems. Another described issue is the origin of nitrogen in natural waters, and possible ways of eliminating its concentration, including wastewater treatment. This work can be used for practical research as a literature review of the issue and ways of its solution.

OBSAH:

| | |
|---|--------|
| 1. ÚVOD | - 1 - |
| 2. VLASTNOSTI DUSÍKU | - 2 - |
| 3. FORMY VÝSKYTU DUSÍKU V PŘÍRODNÍCH VODÁCH | - 4 - |
| 3.1 AMONIAKÁLNÍ DUSÍK (NH_4^+ , NH_3) | - 4 - |
| 3.2 DUSITANY | - 5 - |
| 3.3 DUSIČNANY | - 6 - |
| 3.3 DUSÍK A OXID DUSNÝ | - 7 - |
| 3.4 KYANIDY | - 7 - |
| 3.5 KYANATANY | - 8 - |
| 4. CYKLUS DUSÍKU | - 9 - |
| 4.1 FIXACE DUSÍKU | - 9 - |
| 4.2 ASIMILACE AMONIAKU | - 10 - |
| 4.3 NITRIFIKACE | - 10 - |
| 4.4 AMONIFIKACE | - 11 - |
| 4.5 DENITRIFIKACE | - 11 - |
| 5. ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ PŘÍRODNÍCH VOD DUSÍKEM | - 13 - |
| 5.1 POUŽÍVÁNÍ HNOJIV | - 13 - |
| 5.1.1 Umělá hnojiva | - 14 - |
| 5.1.2 Přirozená hnojiva | - 15 - |
| 5.2 ATMOSFÉRICKÁ DEPOZICE | - 15 - |
| 5.2.1 Atmosférická depozice v přímořských oblastech | - 18 - |
| 5.3 ODPADNÍ VODY | - 18 - |
| 6. DOPADY ZVÝŠENÉHO ZATÍŽENÍ DUSÍKEM VODNÍCH EKOSYSTÉMŮ | - 21 - |
| 6.1 ACIDIFIKACE | - 21 - |
| 6.2 EUTROFIZACE | - 21 - |
| 7. VYUŽITÍ STABILNÍCH IZOTOPŮ K URČENÍ PŮVODU DUSIČNANŮ V PŘÍRODNÍCH VODÁCH | - 23 - |
| 8. OPATŘENÍ NA OMEZENÍ VÝSKYTU DUSÍKU V PŘÍRODNÍCH VODÁCH | - 24 - |
| 9. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD | - 26 - |
| 9.1 METODY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD ODSTRAŇUJÍCÍ DUSÍK | - 27 - |
| 9.1.1 Biologické metody odstraňování dusíku | - 27 - |
| 9.1.2 Fyzikálně-chemické metody odstraňování dusíku | - 28 - |
| 10. ZÁVĚR | - 30 - |

1. ÚVOD

Cílem bakalářské práce je přiblížení problematiky dusíku a jeho sloučenin v přírodních vodách. Dusík je velice důležitým biogenním prvkem, který je přirozenou součástí nejen vodních ekosystémů. Vlivem lidské činnosti dochází k jeho zvýšeným vstupům do tohoto prostředí, kde způsobuje řadu negativních jevů.

V první části práce se zaměřuji na popis základních vlastností dusíku, charakteristiku nejběžnějších forem výskytu v přírodních vodách a jeho nejdůležitější biologické přeměny. Dalším tématem jsou nejběžnější zdroje uvolňující dusík do okolního prostředí, tedy i do povrchových a podzemních vod, a dopady zvýšených koncentrací dusíku na vodní ekosystém. K účinné eliminaci dusíku je zapotřebí znát jejich původ, a proto v práci uvádím metodu stabilních izotopů k určení původu dusičnanů.

V závěru práce se zabývám vybranými opatřeními pro omezení výskytu dusíku v přírodních vodách a následně popisuji obecnou metodiku čištění odpadních vod, zejména metody čištění odpadních vod odstraňující dusík.

Tato bakalářská práce se zakládá na poznatcích uvedených tuzemskými i zahraničními autory v různých literárních a webových zdrojích.

2. VLASTNOSTI DUSÍKU

Dusík je pátý nejhojnější zastoupený prvek ve sluneční soustavě i kosmu (Moldan 2009). Za normálních podmínek je bezbarvý a bez zápachu. Jako molekula N_2 tvoří většinu (78%) zemské atmosféry (Fetter 1999). Ta je největším aktivním rezervoárem a primárním zdrojem dusíku kolujícího biosférou (Šimek 2008). Důležitá je pevná trojná vazba této dvouatomové plynné molekuly (má energii vazby přibližně $650 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), která mu dává charakter inertního plynu (Moldan 2009). V přírodním prostředí se vyskytuje dusík v oxidačních stavech $-III$ (NH_3) až $+V$ (NO_3). Řada sloučenin dusíku má v molekule tento atom spojený s atomy vodíku a uhlíku. V takovýchto případech bývá mocenství dusíku negativní. V případě těsné vazby s kyslíkem bývá mocenství pozitivní. Běžné sloučeniny dusíku a jejich vybrané vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Oxidační stav a vybrané chemické vlastnosti sloučenin dusíku (Mihaljevič, Moldan 2000).

| mocenství | sloučenina | bod varu [$^{\circ}\text{C}$] | $\Delta H^{\circ}(f)$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] | ΔG° [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] |
|-----------|----------------|---------------------------------|---|--|
| +5 | N_2O_5 (g), | 11 | 115 | |
| | HNO_3 (g), | 83 | -135 | -75 |
| | $CaNO_3$ (s), | | -900 | -720 |
| | HNO_3 (aq) | | -200 | -108 |
| +4 | NO_2 (g) | 21 | 33 | 51 |
| | N_2O_4 | | 9 | 98 |
| +3 | HNO_2 (g) | | -80 | -46 |
| | HNO_2 (aq) | | -120 | -55 |
| +2 | NO (g) | -152 | 90 | 87 |
| +1 | N_2O (g) | -89 | 82 | 104 |
| 0 | N_2 (g) | -196 | 0 | 0 |
| -3 | NH_3 (g), | -33 | -46 | -16,5 |
| | NH_4^+ (aq), | | -72 | -79 |
| | NH_4Cl (s), | | -201 | -203 |
| | CH_3NH_2 (g) | | -28 | 28 |
| | | | -242 | -229 |

Druhou nejhojnější formou v ovzduší je chemicky poměrně stálý oxid dusný (N_2O) a dalšími plynnými sloučeninami oxidy NO a NO_2 a amoniak NH_3 . Složky mimo N_2 se označují jako reaktivní dusík. Ty mají v atmosféře krátkou dobu setrvání (několik dnů) a jsou odstraňovány především ve formě iontů NH_4^+ a NO_3^- . Dusičnany (NO_3^-) vznikají reakcí NO a NO_2 s vodou a oxidací za vzniku kyseliny dusičné (HNO_3). Ta významně přispívá ke kyselému charakteru srážkových vod. Amonné ionty jsou jednou ze dvou hlavních složek významného přirozeného aerosolu, síranu amonného, který vzniká přímo v atmosféře z původně plynných složek SO_2 a NH_3 (Moldan 2009).

V zemské kůře je dusík vzácným prvkem (0,03 %). Ve vyvřelých a přeměněných horninách je přítomno velmi malé množství plynného dusíku a amoniaku (NH_3). Mnohem více dusíku obsahují sedimenty a půda. Dusík je součástí ledků (dusičnanů, nitrátů), dalších vzácnějších nerostů, některých živců a uhlí. Hojně se také nachází ve vulkanických plynech (Šimek 2008; Moldan 2009).

Dusík se vyskytuje ve dvou izotopech, ^{14}N a ^{15}N . V atmosféře je zdaleka hojnější ^{14}N . Průměrný poměr $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ je 1/272 (Kendall, McDonnell 1998). Poměr těchto dvou izotopů v dusičnanech může být použit k odlišení jejich původu. Existují značné rozdíly mezi dusičnany v syntetických a živočišných hnojivech a dusičnany ze septických systémů (Šrámek et al. 2002). Využití izotopů k určení původu dusičnanů bude blíže popsáno v kapitole 7.

Po kyslíku, uhlíku a vodíku je dusík nejhojnější složkou živé hmoty. Je nezbytný pro tvorbu biomasy a životní funkce buněk všech organismů. Je součástí bílkovin, nukleových kyselin, chlorofylu, chitinu, peptidoglykanů buněčných stěn a mnoha jiných důležitých látek (Šimek 2008).

Dusík je poměrně dynamický prvek a podléhá v prostředí mnoha biologickým i fyzikálně chemickým přeměnám. Organismy získávají dusík primárně ze vzduchu biologickou fixací. Tímto procesem se molekulární dusík redukuje na NH_3 nebo NH_4^+ a dále převádí na organické sloučeniny. Rozbití trojné vazby molekulárního dusíku je energeticky velmi náročné a fixovat dusík dokáží jenom některé bakterie a řasy, které obsahují enzym nitrogenasu. Mezi další procesy, kterými dusík prochází, patří nitrifikace, při které se redukované formy oxidují na dusitany nebo dusičnany, a denitrifikace, redukce dusičnanů na plynné formy (molekulární dusík, případně oxid dusný). Činnost živých mikroorganismů je tedy nejvýznamnějším činitelem oběhu dusíku. Kvantitativně největší je biogeochemický oběh v půdě a ve vodě, je dán tokem sloučenin dusíku mezi rostlinami a živočichy, jejichž zbytky jsou mineralizovány mikroorganismy. Ve formě anorganických sloučenin je dusík opět asimilován rostlinami (Moldan 2009).

Sloučeniny dusíku ve většině přirozených vodních i suchozemských ekosystémech patří mezi živiny, jejichž úroveň limituje jejich rozvoj. Při dostatečném množství (ve formě dusičnanů, organického dusíku nebo jiných „reaktivních“ sloučenin) nebo dokonce nadbytku dochází k eutrofizaci (Moldan 2009). Dusík patří do skupiny tzv. nutrientů, které jsou nezbytné pro rozvoj mikroorganismů. Uplatňuje se při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách i při biologických procesech čištění a úpravy vody (Pitter 1999). Sloučeniny dusíku hrají rozmanité a důležité role, jakými jsou vliv na ozonoféru či poškození rezervoárů podzemní vody, jsou přítomné ve fotochemickém smogu a účastní se rovněž skleníkového efektu (Mihaljevič, Moldan 2000).

3. FORMY VÝSKYTU DUSÍKU V PŘÍRODNÍCH VODÁCH

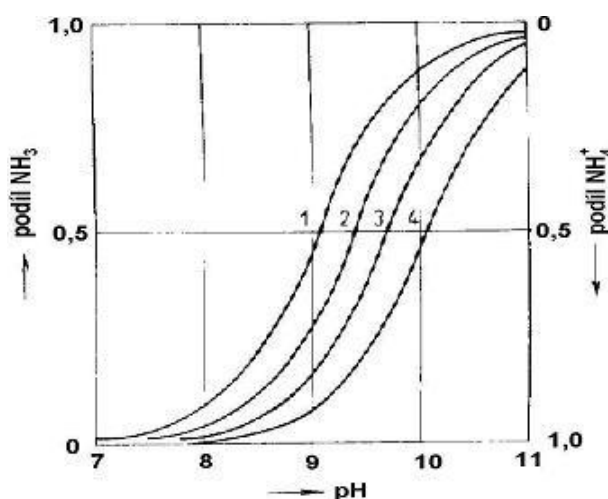
Dusík se ve vodách vyskytuje v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě (Pitter 1999). Mezi běžné formy anorganického dusíku patří dusičnany NO_3^- , dusitany NO_2^- , molekulární dusík N_2 , amoniak a kyanidy (Fetter 1999).

Ve vodách se stanovuje celkový dusík (N_{celk}), který se dále dělí na anorganicky a organicky vázaný (N_{anorg} , resp. N_{org}). Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík. Dusitany a dusičnany patří k tzv. oxidovaným formám dusíku a jejich suma se většinou označuje jako celkový oxidovaný dusík. Organicky vázaný dusík se ve vodách vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidů, aminokyselin), močoviny, alifatických a aromatických aminů, aminosacharidů, heterocyklických dusíkatých sloučenin apod., včetně dusíkatých látek vznikajících rozkladem biomasy mikroorganismů (Pitter 1999).

3.1 Amoniakální dusík (NH_4^+ , NH_3)

Amoniakální dusík je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu. Antropogenním zdrojem amoniakálního dusíku organického původu jsou tak především splaškové odpadní vody a odpady ze zemědělských výroby. Anorganického původu jsou hlavně dusíkatá hnojiva, která se infiltrací a splachem ze zemědělsky obdělávaných půd dostávají do povrchových a podzemních vod. Velké množství amoniakálního dusíku je obsaženo v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a z galvanického pokovování. Průmyslovými exhalacemi se dostává amoniakální dusík také do atmosférických vod. Dále se předpokládá, že amonné sloučeniny mohou vznikat sekundárně ve větších hloubkách v podzemních vodách, a to chemickou redukcí dusičnanů při styku vody s minerály obsahujícími Fe^{II} a Mn^{II} (Pitter 1999).

Rozpouštěním amoniaku ve vodě vzniká hydrát $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který přímo disociuje na ionty NH_4^+ a OH^- . Další formou výskytu amoniakálního dusíku jsou amminokomplexy, které tvoří NH_3 s ionty různých kovů. Ve vodách se tedy amoniakální dusík vyskytuje jako kation NH_4^+ (kation amonný) a v neiontové formě jako NH_3 (Pitter 1999). Jejich podíl závisí na hodnotě pH a na teplotě. Forma NH_3 vyžaduje vyšší teploty a vysoké hodnoty pH. Tyto podmínky však nejsou ve většině přírodních vod splněny a amoniakální dusík se v nich vyskytuje především ve formě amonných iontů NH_4^+ (Hem 1989).



Obrázek 1 Nelogaritmický distribuční diagram nedisociovaného NH_3 v závislosti na teplotě. 1 - 30°C, 2 - 20°C, 3 - 10°C, 4 - 0°C (Kožel'ský 2008).

Za oxických podmínek je amoniakální dusík nestálý a velmi snadno podléhá biochemické oxidaci (nitrifikaci). Konečným produktem oxidace jsou dusičnany. Ionty NH_4^+ se dobře sorbují na negativně nabitých anorganických a organických částicích půd (na rozdíl od dusičnanů) a při infiltraci půdou se do značné míry zadržují (Pitter 1999).

V podzemních vodách se amoniakální dusík vyskytuje obvykle ve velmi nízkých koncentracích. Výjimku tvoří podzemní vody kontaminované fekáliemi nebo dusíkatými hnojivy a podzemní vody ropného původu. V povrchových vodách nepřevyšují koncentrace amoniakálního dusíku obvykle 1 mg.l^{-1} . Atmosférické vody jsou vzhledem k výskytu amonných sloučenin v ovzduší na amoniakální dusík poměrně bohaté. Jeho koncentrace jsou obvykle v jednotkách mg.l^{-1} , v průmyslových oblastech mohou překročit i 10 mg.l^{-1} . U splaškových vod jsou koncentrace amoniakálního dusíku také vysoké. Pohybují se v desítkách mg.l^{-1} . Mimořádně velké koncentrace lze zjistit v některých průmyslových odpadních vodách a v odpadech ze zemědělství (Pitter 1999).

Amoniakální dusík ve vodě výrazně zvyšuje korozi mědi a jejích slitin. Koroze závisí na koncentraci amoniakálního dusíku a hodnotě pH. Měď se rozpouští za vzniku amminokomplexů. Amoniakální dusík také působí velmi toxicky na ryby. Toxicita je však do značné míry závislá na hodnotě pH vody. Toxický účinek má nedisociovaná molekula NH_3 , nikoli ion NH_4^+ (Pitter 1999).

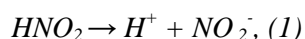
Protože je amoniakální dusík jedním z primárních produktů rozkladu organických dusíkatých látek, je důležitým chemickým indikátorem znečištění podzemních vod živočišnými odpady (indikátorem fekálního znečištění). Je však nutné předem vyloučit jeho anorganický původ (hnojiva) nebo vznik rozkladem organických dusíkatých látek rostlinného původu (vody z okolí rašelinišť) (Pitter 1999).

V pitných vodách by měla být hodnota amoniakálního dusíku udržována na co nejmenší úrovni. Podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, je mezní hodnota pro kation NH_4^+ $0,50 \text{ mg.l}^{-1}$.

3.2 Dusitany

Dusitany přítomné ve vodách vznikají zejména biochemickou oxidací amoniakálního dusíku (nitrifikací) nebo biochemickou redukcí dusičnanů. Ve vodách jsou velmi nestálé a mohou být snadno biochemicky i chemicky oxidovány nebo redukovány. V oxických podmínkách probíhá biochemická oxidace (nitrifikace) na dusičnany. V anoxických podmínkách dochází k biologické denitrifikaci na elementární dusík, resp. N_2O . Dusitany mají malou komplexační schopnost a většina je ve vodě dobře rozpustná. V atmosférických vodách jsou dusitany anorganického původu (Pitter 1999).

Dusitany jsou odvozeny od kyseliny dusité HNO_2 , která patří mezi středně silné kyseliny a disociuje podle rovnice (1).



Ve vodách s hodnotami pH nad 5 zcela převažují ionty NO_2^- nad nedisociovanou kyselinou (Pitter 1999).

Ve vodách se dusitany většinou nacházejí spolu s dusičnany a s formami amoniakálního dusíku. Díky jejich chemické a biochemické labilitě se vyskytují obvykle ve velmi malých a často jen ve stopových koncentracích. V minerálních vodách se obvykle nestanovují, protože jsou často v nedokazatelných množstvích. Koncentrace dusitanů řádově v desetinách mg.l^{-1} můžeme zjistit např. v železnatých a rašelinných vodách a v atmosférických vodách po bouřkové činnosti. Větší koncentrace se vyskytují ve splaškových odpadních vodách, i přes 1 mg.l^{-1} , a v některých odpadních vodách ze strojírenských závodů (v odpadních vodách z povrchové a tepelné úpravy kovů a obrábění) (Pitter 1999).

Běžné koncentrace dusitanů vyskytující se v podzemních a povrchových vodách jsou hygienicky nevýznamné. Větší koncentrace však způsobují methemoglobinaemii. Náhlý vzrůst dusitanů v podzemních vodách může indikovat fekální znečištění (vznikají nitrifikací amoniakálního dusíku). V silně kyselém prostředí může kyselina dusitá reagovat se sekundárními aminy za vzniku N-nitrosoaminů, které jsou považovány za potenciální karcinogeny. Podmínky kyselého prostředí jsou splněny například v žaludku. Tam mohou sekundární aminy vznikat rozkladem organických dusíkatých látek. K nitrosaci sekundárních aminů může docházet i v neutrálním prostředí, a to bakteriální činností. Prekurzorem nitrosoaminů mohou být však aminokyseliny, amidy, peptidy aj. V gastrointestinálním traktu se mohou proto tvořit rozličné neidentifikovatelné nitrosoaminy s neznámým karcinogenním účinkem. Dusitany také působí toxicky na ryby. Toxicita však značně závisí na celkovém složení vody. Dusitany pronikají žaberním epitelem do krve a tvoří methemoglobin, který již nemá schopnost přenášet kyslík (Pitter 1999).

Nejvyšší mezní hodnota¹ dusitanů v pitné vodě je 0,50 mg.l⁻¹ (Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů). To ukazuje na poměrně nebezpečnou formu dusíku. Vzhledem k nestálosti dusitanů v přírodním prostředí je jeho přítomnost ve vodách dokladem čerstvého znečištění (řádově několik dnů až týdnů), kdy byla voda v kontaktu se zdrojem dusitanů (splaškové a odpadní vody, hnojiva apod.).

3.3 Dusičnany

Dusičnany jsou jen velmi zřídka obsaženy v minerálech. Pouze v některých mimoevropských lokalitách se vyskytuje ve větším množství dusičnan sodný (chilský ledek). Vznikají hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku a jsou konečným stupněm rozkladu dusíkatých organických látek v oxickém prostředí. Za anoxických podmínek podléhají dusičnany denitrifikaci za vzniku elementárního dusíku resp. oxidu dusného. Zdrojem dusičnanů je také hnojení zemědělsky obhospodařované půdy dusíkatými hnojivy. V atmosférických vodách jsou dusičnany anorganického původu (NO₂ vzniká oxidací NO a je součástí emisí ze spalování paliv) (Pitter 1999).

Kyselina dusičná je silnou jednosytnou kyselinou a dusičnany mají zanedbatelné komplexační vlastnosti. Ve vodách tedy přichází v úvahu pouze jednoduchý anion NO₃⁻. Dusičnany se vyskytují téměř ve všech vodách a patří mezi čtyři hlavní anionty. Jejich koncentrace v přírodních vodách neustále vzrůstají díky vzrůstajícímu počtu obyvatel a zemědělské činnosti (Pitter 1999).

Dusičnany mají malou sorpční schopnost a tak snadno pronikají půdním sorpčním komplexem, ve kterém jsou jen málo zadržovány, a mohou pronikat půdou i do vzdálených míst a kontaminovat podzemní vody. Velká koncentrace dusičnanů, event. i dusitanů bývá charakteristická například pro podzemní vody v oblastech s borovými lesy, kde písčité, dobře provzdušněná půda obsahuje ve svrchních vrstvách jednak kmeny bakterií schopných fixovat elementární dusík a jednak kmeny nitrifikačních bakterií (Pitter 1999).

V přírodních vodách se koncentrace dusičnanů mění také v závislosti na vegetačním období. V mělkých podzemních vodách, do kterých se dusičnany dostávají z povrchu vsakem, se maximální koncentrace dusičnanů nacházejí v zimním, tj. mimorevegetačním období, kdy se vyluhují z půdy,

¹ Mezní hodnota – hodnota organoleptického ukazatele jakosti pitné vody, jejich přirozených součástí nebo provozních parametrů, jejíž překročení obvykle nepředstavuje akutní zdravotní riziko. Není-li u ukazatele uvedeno jinak, jedná se o horní hranici rozmezí přípustných hodnot.

Nejvyšší mezní hodnota – hodnota zdravotně závažného ukazatele jakosti pitné vody, v důsledku jejíhož překročení je vyloučeno použití vody jako pitné, neurčí-li orgán ochrany veřejného zdraví na základě zákona jinak (Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů).

protože jsou jen velmi slabě zadržovány v půdním sorpčním komplexu. V letním, tj. vegetačním období, jsou naopak z vody odčerpávány vegetací. Maxima a minima závisí také na způsobu obdělávání půdy. Minerální vody jsou většinou na dusičnany chudé a často se ani nestanovují (Pitter 1999).

Samy dusičnany jsou málo škodlivé. Nepřímo však škodí tím, že se mohou v gastrointestinálním traktu redukovat bakteriální činností na toxičtější dusitany. Dusičnany mohou být také prekurzory dusitanů, které reagují v gastrointestinálním traktu s aminy za vzniku N-nitrosoaminů. Pokud nejsou dusičnany redukovány na dusitany, vylučují se poměrně rychle močí. Pro ryby jsou dusičnany velmi slabě jedovaté (Pitter 1999).

Denní dávka dusičnanů přijatá s pitnou vodou by z hlediska prevence methemoglobinaemie neměla překročit 100 mg (jako NO_3^-). To znamená, že při průměrné spotřebě pitné vody 2 litry na obyvatele za jeden den by neměla být koncentrace dusičnanů větší než 50 mg.l^{-1} (jako NO_3^-). Tato hodnota je také uvedena ve vyhlášce pro pitnou vodu jako nejvyšší mezní hodnota (Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů; Pitter 1999).

3.3 Dusík a oxid dusný

Elementární dusík ve vodách je převážně atmosférického původu. Může se však také tvořit přímo ve vodě nebo v půdě biochemickými denitrifikačními pochody z dusičnanů.

Některé bakterie (např. *Clostridium*, *Azotobacter*, *Rhizobium*) a některé sinice (např. *Anavena*, *Nostoc*) jsou schopné fixovat elementární dusík. Fixace představuje redukcí N_2 na amoniakální dusík uvnitř buňky za striktně anaerobních podmínek. Amoniakální dusík může být pak začleněn do biomasy (Pitter, 1999). Atmosférický dusík může být také přeměněn na oxidované a redukované formy prostřednictvím hnojiv nebo zahřátím na vysoké teploty ve spalovacích motorech, elektrárnách, při blecích a lesních požárech (Fetter 1999).

Dusík ve vodě nemá hygienický ani technický význam. Proto se jeho obsah ve vodách nestanovuje.

Oxid dusný (N_2O) vzniká denitrifikačními pochody. Hlavním producentem oxidu dusného je zemědělství (přes 80%) a emise vznikající při spalování paliv. Vzniká také při biologickém čištění odpadních vod spojeném s odstraňováním nutrientů kombinací nitrifikace a denitrifikace a při denitrifikačních pochodech v sedimentech nádrží a jezer. Koncentrace oxidu dusného ve vodách nádrží a jezer se pohybuje v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace N_2O v atmosféře vzrůstá ročně asi o 0,2% až 0,3% (Pitter 1999).

Ve vodách nemá oxid dusný žádný zvláštní význam. Přispívá však k rozrušování ozonové vrstvy ve stratosféře.

3.4 Kyanidy

Kyanidy ve vodách jsou obvykle antropogenního původu. Nacházejí se v různých průmyslových odpadních vodách, především z povrchové a tepelné úpravy kovů, tepelného zpracování uhlí a výroby karbidu vápenatého. Ve vodách se mohou vyskytovat buď jako jednoduché, nebo komplexní. Mezi jednoduché kyanidy patří anion CN^- nebo nedisociovaná HCN . Komplexní kyanidy Fe mohou být součástí odpadních vod z fotografického průmyslu. Kyanidy také obsahují některé tuhé odpady ze strojírenských provozů a některé odpadní vody z organických syntéz. Jednoduché kyanidy ve vodách nejsou příliš stabilní, podléhají chemické hydrolyze a biochemické degradaci (Pitter 1999).

Kyselina kyanovodíková patří mezi slabé kyseliny. V neutrálním a kyselém prostředí převládá v roztoku nedisociovaná molekula HCN . Anion CN^- převažuje teprve při hodnotách pH asi nad 9,2. Kyselina kyanovodíková je těkavá a lze ji z roztoku vytěsnit pouhým provzdušňováním již ze slabě

kyselého prostředí. Proto odvětrávání HCN bývá jedním z procesů podílejících se na úbytku kyanidů z přírodních vod (Pitter 1999).

Anion CN^- má velkou schopnost koordinovat se jako ligand a vytvářet komplexní kyanidy. Stabilita komplexů kovů se liší. Nejstabilnější jsou hexakynoželeznatany $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, hexakynoželezitany $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ a komplexní kyanidy kobaltu. Naopak poměrně málo stabilní jsou kyanokomplexy $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ a případně $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ (Pitter 1999).

Z hydrochemického a technologického hlediska jsou důležité procesy eliminace kyanidů z vody oxidací. Ta probíhá obvykle přes kyanatany a lze k ní v technologii vody použít chlor, peroxid vodíku nebo ozon. K oxidaci ozonem nebo peroxidem vodíku je obvykle třeba katalýzy některými kovy (např. Cu, Mn) a i přes to se kyanokomplexy Cu, Ni a Fe oxidují jen velmi obtížně (výraznější oxidace vyžaduje vyšší teplotu a značné přebytky oxidačních činidel) (Pitter 1999).

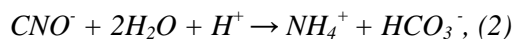
Kyanidy působí toxicky na ryby a ostatní vodní organismy. Především nedisociovaná molekula HCN, která prochází buněčnými membránami snáze než záporně nabitý ion CN^- . Toxicita proto nezávisí na koncentraci veškerých kyanidů, ale pouze na koncentraci jednoduchých (volných) kyanidů. Projevuje se již v koncentračním rozmezí asi od 0,05 mg.l^{-1} do 1 mg.l^{-1} a klesá se vzrůstající hodnotou pH (snižuje se podíl nedisociované HCN). Kyanidy mohou inhibovat dýchací enzymy (cytochromoxidázy) (Pitter 1999).

Nejvyšší mezní hodnota pro kyanidy v pitné vodě je 0,050 mg.l^{-1} (Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů).

3.5 Kyanatany

Kyanatany (CNO^-) ve vodách nejsou přírodního původu. Jsou asi tisíckrát méně toxické než volné kyanidy a vznikají při chemickém čištění kyanidových odpadních vod oxidací chlorem, ozonem a peroxidem vodíku nebo při biologickém čištění odpadních vod obsahujících kyanidy (Pitter 1999).

Kyselina kyanatá je středně silnou kyselinou, na rozdíl od kyseliny kyanovodíkové. Při obvyklých hodnotách pH přírodních a užitkových vod jsou kyanatany přítomny ve vodě převážně jako anion CNO^- . V alkalickém prostředí jsou poměrně stálé a v neutrálním a kyselém prostředí podléhají hydrolyze podle rovnice (2). (Pitter, 1999).



4. CYKLUS DUSÍKU

Cyklus dusíku je biogeochemický cyklus zahrnující řadu biotických a abiotických procesů, během nichž dochází k vzájemným přeměnám sloučenin dusíku v plynném, kapalném i pevném stavu (Mihaljevič, Moldan 2000).

Přírodní prostředí obsahuje složitou směs sloučenin dusíku. Ty se vyskytují v různých koncentracích a mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti. To činí tok dusíku a jeho přeměny velmi složitými a variabilními. Některé sloučeniny mají krátkou dobu setrvání v určitých rezervoárech, a to zejména v atmosféře. Z tohoto důvodu je nutné očekávat velké místní i regionální odchylky od průměrných globálních odhadů těchto toků, stejně tak jako koncentrací různých forem dusíku a to jak v prostoru tak v čase (Svensson, Söderlund 1975).

Dusík je esenciálním biogenním prvkem, který je nezbytnou součástí výživy všech organismů. Většina se ho nachází v atmosféře jako molekulární dusík N_2 . V této formě ho však mnoho organismů neumí využít a je tedy nezbytné ho převést fixací na využitelnou formu. Fixace není ale většina organismů schopna. To spolu s velkým množstvím energie potřebné k rozbití N-N vazby vede k vysoké poptávce již vázaných forem dusíku. Ekologické systémy jsou tak proto do značné míry přizpůsobeny k recyklaci určitých forem dusíku. Globálně 90-97% dusíku z čisté primární produkce rostlinné biomasy pochází z recyklace jiných forem než je N_2 (Svensson, Söderlund 1975).

Mezi nejdůležitější biologické přeměny sloučenin dusíku patří:

- ❖ Fixace dusíku
- ❖ Asimilace amoniaku
- ❖ Nitrifikace
- ❖ Asimilační nitrátová redukce
- ❖ Denitrifikace
- ❖ Mineralizace

Většina těchto procesů probíhá mikrobiální cestou a některé z nich představují pro organismy primární zdroj energie (Mihaljevič, Moldan 2000).

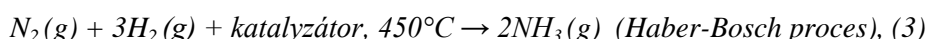
4.1 Fixace dusíku

Jedním z nejdůležitějších procesů v transformacích sloučenin dusíku je jeho biologická fixace (Mihaljevič, Moldan 2000), enzymem katalyzovaná redukce molekuly N_2 na amoniak NH_3 , amonný iont NH_4^+ a různé organické formy dusíku. V přirozených systémech je biologická fixace hlavním zdrojem dusíku pro veškerou biotu. Schopnost fixovat dusík má řada symbiotických a volně žijících bakterií, mikrobů a řas (Bashkin 2002). Přestože je redukce N_2 exergonickou reakcí aktivací energie potřebná k rozbití trojné vazby je obrovská a reakce vyžaduje katalyzátor k překonání této energetické bariéry. To je zajištěno heterodimerickým komplexem enzymu, nitrogenasou (Canfield et al. 2010). Nitrogenasa se skládá ze dvou metaloproteinů (proteinů obsahujících kovový iont), MoFe- a Fe-. Mo-Fe metaloprotein váže N_2 na enzym a Fe metaloprotein je donorem elektronů pro redukci (Mihaljevič, Moldan 2000; Rees, Howard 2000). Nitrogenasa spojuje plynný dusík s vodíkem za vzniku amoniaku, který je dále přeměněn bakteriemi na organické sloučeniny. Další podmínkou fixace dusíku je přítomnost kyslíku v daném prostředí, na kterém je silně závislá (Bashkin 2002).

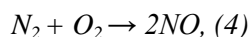
Mikroorganismy se schopností fixovat dusík mohou být buď volně žijící nebo tvoří symbiotické vztahy s vyššími organismy, především s určitými rostlinami. Mezi volně žijící mikroorganismy patří zástupci rodu *Azotobacter*. Tyto aerobní heterotrofní organismy mohou být hlavními dodavateli

vázaného dusíku v travních porostech a dalších podobných ekosystémech, které postrádají rostliny s vázajícími symbionty. Dominantními volně žijícími anaerobními organismy v půdě jsou zástupci rodu *Clostridium*. Symbiotické mikroorganismy jsou důležité jak v terestrických tak vodních ekosystémech. Mezi nejvýznamnější rody patří *Rhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Sinorhizobium*, a *Azorhizobium*. Ty žijí v symbiotickém vztahu s kořeny určitých rostlin jako je hrách, fazole, vojtěška a další. Půdy chudé na živiny mohou být těmito plodinami osázeny za účelem obohacení dusíkem. Symbiotické organismy v uzlinách kořenů má například také olše. Zde se jedná o rod *Frankia*. Ve vodním prostředí jsou ve vázání dusíku nejdůležitější sinice a to především rodu *Anabaena* a *Azolla* (Parihar 2008).

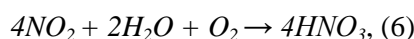
Existují tři hlavní způsoby jak převést atmosférický plynný dusík na více chemicky reaktivní formy. Biologickou fixací, průmyslovou fixací a spalováním fosilních paliv. Průmyslová fixace dusíku probíhá za vysokých teplot a tlaků s použitím katalyzátoru. Dochází ke spojení atmosférického dusíku a vodíku odvozeného většinou ze zemního plynu a ropy za vzniku amoniaku (3). (Bashkin 2002).



Při spalovacích procesech dochází k rozbití molekuly dusíku a reakci s kyslíkem (4). (Mihaljevič, Moldan 2000)



Kromě toho může dojít k fixaci také během bouře blesky. Obrovská energie blesku rozbije molekulu dusíku a umožní atomům spojit se s kyslíkem ve vzduchu za vzniku oxidů dusíku. Ty se rozpouští ve srážkové vodě a dostávají se spolu s ní na zem.



(Kaur 2010).

4.2 Asimilace amoniaku

Dusík fixovaný do půdy nebo vodního prostředí jako NH_3 nebo NH_4^+ může být oxidován na NO_2^-/NO_3^- nebo může být přímo asimilován biomasou (Mihaljevič, Moldan 2000).

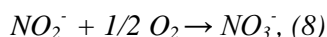
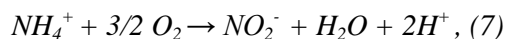
Asimilace amoniaku je proces, kterým jsou fixované amonné ionty NH_4^+ nebo amoniak NH_3 transformovány na organické formy. Tento proces je velice důležitý pro organismy, které mohou využívat dusík přímo z NH_3/NH_4^+ (Bashkin 2002).

Dusík ve formě amonných iontů mohou asimilovat například rostliny, které žijí v mutualistickém vztahu s bakteriemi rodu *Rhizobium*.

4.3 Nitrifikace

Zdrojem amoniaku v půdách je rozklad neživé organické hmoty dekompozitory. Dekompozicí vznikají amonné ionty, které mohou být dále transformovány v procesu nitrifikace (Canfield et al. 2010).

Nitrifikace je biologická oxidace amoniaku na dusitany a dusičnany. Celý proces probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je oxidace amoniaku na dusitany (7) a druhým oxidace vzniklých dusitanů na dusičnany (8). (Bashkin 2002)



Řada mikroorganismů využívá nitrifikaci jako zdroj energie. První krok tohoto procesu provádí autotrofní bakterie rodu *Nitrosomonas* a druhý krok *Nitrobacter* (Mihaljevič, Moldan 2000). Jako zdroj uhlíku využívají tyto mikroorganismy CO_2 a energii získávají oxidací NH_4^+ . Nitrifikace prováděná heterotrofními organismy je kvantitativně méně významná.

Během nitrifikace vzniká řada meziproduktů jako jsou hydroxylamin NH_2OH , NO a N_2O . Nitrifikace ve vodních i suchozemských ekosystémech je tak důležitým zdrojem atmosférického N_2O (Bashkin 2002). Jeho uvolnění množství závisí na množství NH_4^+ v půdě (Mihaljevič, Moldan 2000).

Dusičnany z půdy nebo z vodního prostředí se mohou ztrácet dvojím způsobem. Mohou sloužit jako elektronový akceptor při anaerobních denitrifikačních procesech, nebo mohou být simultánně redukovány na NH_4^+ a asimilovány do biomasy (asimilační nitrátová redukce). Tento proces může být dominantní při nízkém obsahu redukovaného dusíku a jsou ho schopny jak prokaryotické tak eukaryotické organismy. Většina rostlin může asimilovat jak dusičnany, tak amoniak. Přímá asimilace amoniaku je však pro rostliny energeticky výhodnější (Canfield et al. 2010; Bashkin 2002; Mihaljevič, Moldan 2000).

4.4 Amonifikace

Amonifikace patří mezi další hlavní zdroje redukovaného dusíku pro žijící organismy. Během procesu dochází k odbourávání organických dusíkatých sloučenin a k tvorbě NH_3 a NH_4^+ . Typickým příkladem je dekompozice půdního a vodního organického materiálu heterotrofními bakteriemi.

Většina redukovaného dusíku zůstane v biologickém cyklu, ale malá část se může vypařit (Bashkin 2002).

4.5 Denitrifikace

Denitrifikace je proces redukce dusičnanů (formy využívané řadou mikroorganismů) na plynný molekulární dusík N_2 , který se vrací zpět do atmosféry. Je uskutečňována několika rody fakultativních anaerobních heterotrofních bakterií (např. rodu *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus* (Pitter 1999), které jsou schopny při nepřítomnosti kyslíku v jejich prostředí přejít na využívání dusičnanů jako akceptoru elektronu při respiraci. V přírodě jsou tyto bakterie široce rozšířeny (Svensson, Söderlund 1975).

Při biologické redukci dusičnanů a dusitanů na molekulární dusík se vyskytují jako meziprodukty různé oxidy dusíku a v některých případech je jediným konečným produktem denitrifikace oxid dusný N_2O . Ten uniká do atmosféry a přispívá k nárůstu jeho koncentrací v atmosféře (Svensson, Söderlund 1975).

Míru redukce dusičnanů, ale i podíl konečných produktů, především molekulárního dusíku a oxidu dusného ovlivňují podmínky životního prostředí. Molekulární dusík je hlavním produktem za anaerobních podmínek, zatímco oxid dusný převládá v mírně aerobním prostředí. Dalším faktorem je pH. Čím je nižší, tím větší podíl redukovaných dusičnanů končí jako oxid dusný. Také vysoká počáteční koncentrace dusičnanů vede ke vzniku většího množství oxidu dusného než molekulárního dusíku (Svensson, Söderlund 1975). Podmínky zvyšující produkci N_2O při denitrifikaci, snižují její celkovou rychlost. Intenzitu denitrifikačních procesů ovlivňují pozitivně např. vyšší množství dusičnanů, větší vlhkost a větší množství organického uhlíku v půdě (Svensson, Söderlund 1975; Boyd 2001).

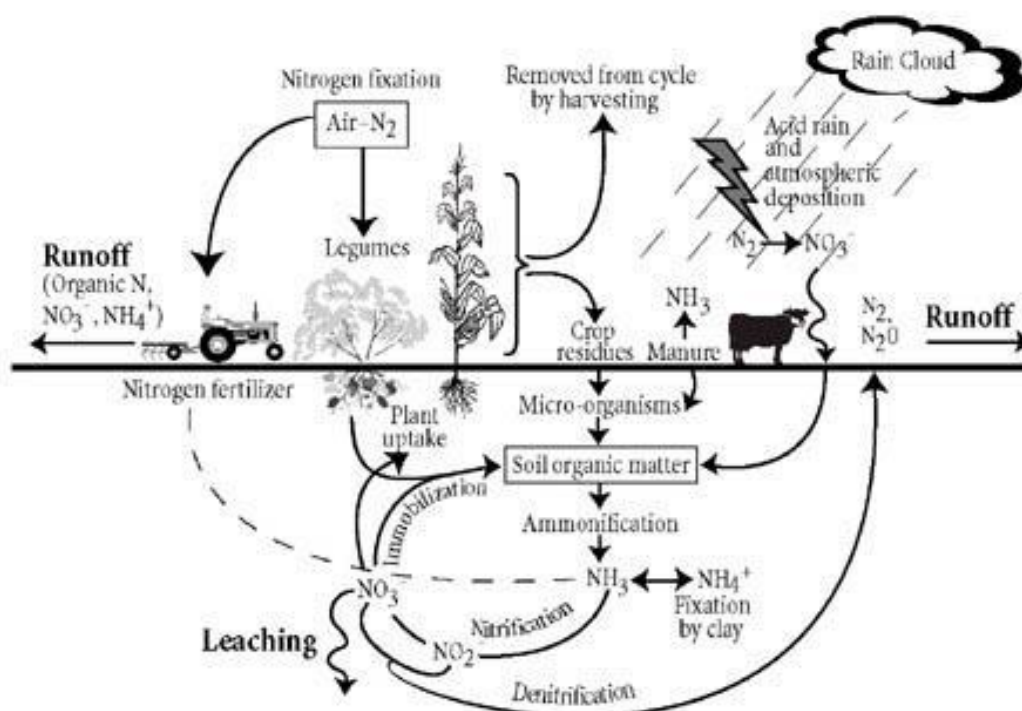
Denitrifikace může probíhat v anoxickém prostředí, nebo jen při velmi malých koncentracích rozpuštěného kyslíku, menších než $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ (Pitter 1999) (tj. v některých půdách, podzemních vodách, mokřadech a špatně větraných koutech oceánů a v sedimentech mořského dna). Mezi

denitrifikanty patří více jak 60 rodů bakterií a Archea, a také některé eukaryota (houby, prvoci, bentičtí Foraminifera a Gromiida) (Canfield et al. 2010).

Alternativní cestu vázaného dusíku na N_2 nalezneme mezi skupinou bakterií známých jako plankomycety. V tomto případě je oxidace NH_4^+ spojena s redukcí NO_2^- v procesu nazvaném anammox (anaerobní oxidace amoniaku), exergonické reakci k chemoautotrofnímu růstu. Tento proces dominuje v produkci N_2 v mnoha mořských prostředích, ale na rozdíl od klasické denitrifikace nevede k produkci N_2O . Společně s denitrifikací anammox uzavírá cyklus dusíku vrácením plynného N_2 zpět do atmosféry (Canfield et al. 2010).

Dnešní podoba cyklu dusíku (hlavně procesy fixace a denitrifikace) je výrazně ovlivněna člověkem, a to především díky rozvoji průmyslových procesů redukce N_2 na NH_4^+ , zaváděním nových zemědělských postupů a spalováním fosilních paliv. Antropogenní narušení cyklu vede k rozsáhlé eutrofizaci pobřežních vod, vzniku rozsáhlých hypoxických zón po celém světě a únikům oxidu dusného do atmosféry, kde dochází ke zvyšování jeho koncentrace a jako skleníkový plyn narušuje ozónovou vrstvu (Canfield et al. 2010).

Ve skutečnosti je cyklus dusíku ještě mnohem složitější. Zahrnuje řadu abiotických procesů a to jak homogenní reakce sloučenin dusíku tak heterogenní reakce. Homogenní reakce dusíku nejsou sice v porovnání s biologickými procesy tak významné, ale mají velký vliv na množství ozónu v troposféře a bilanci plynů, které mají klimatické účinky. Většina těchto reakcí probíhá fotochemickou cestou. Při heterogenních reakcích reagují sloučeniny dusíku v plynné formě s roztokem nebo pevnou fází (Mihaljevič, Moldon 2000). Zjednodušené schématické znázornění cyklu dusíku ukazuje Obrázek 2.



Obrázek 2 Cyklus dusíku (<http://ag.arizona.edu/yavapai/graphics/ncycle.jpg>)

5. ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ PŘÍRODNÍCH VOD DUSÍKEM

Zdroje dusíku, které způsobují kontaminaci přírodních vod lze rozdělit na plošné a bodové. Polutanty z plošných zdrojů nepocházejí z jednoho konkrétního zdroje nebo bodu a jsou rozptýlené na velké ploše. Vystopovat původ těchto látek je často velmi obtížné. Naopak bodové zdroje se vyznačují tím, že vypouští znečišťující látky do toků a vsakují se do podzemních vod v určitém bodě a jsou většinou poměrně snadno identifikovatelné a lokalizovatelné. Mezi jedny z nejdůležitějších plošných zdrojů dusíku patří umělá a přirozená hnojiva a atmosférická depozice. Bodové zdroje představuje především řada velkých i malých průmyslů a veřejné i soukromé čistírny odpadních vod (Puckett 1994).

Dále se také někdy vydělují tzv. difúzní zdroje znečištění, které zahrnují více menších nebo roztroušených zdrojů, ze kterých mohou unikat znečišťující látky. Příkladem difúzních zdrojů jsou například obce bez kanalizace s mnoha drobnými bodovými zdroji (žumpy, septiky), spalování paliv v domácnostech a další. Navenek se jednotlivé bodové zdroje chovají jako jeden velký zdroj a je tedy nutné brát je jako celek a jako celek je také řešit (www.irz.cz).

Podíl dusíku pocházející z umělých a přirozených hnojiv, atmosférické depozice, kanalizací a průmyslových zdrojů se liší v závislosti na klimatických a hydrologických podmínkách, na způsobu využívání půdy, populaci a geografii. Zvýšené koncentrace dusíku pocházející z hnojiv jsou větší v zemědělských oblastech, atmosférická depozice dusíku je obecně největší v oblastech největších srážek a bodové zdroje (průmysl, odpadní vody) převládají v povodích v blízkosti měst (Puckett 1994).

5.1 Používání hnojiv

Se zvyšujícím se počtem obyvatel rostou nároky na produkci určitých plodin. Je třeba ji zvýšit, aby stačila poptávce. Toho dosáhneme buď rozšířením zemědělské půdy, což je prakticky nemožné, vzhledem k tomu, že stále více a více úrodné půdy je využíváno k zcela jiným účelům, nebo zvýšením produktivity půdy. To lze zajistit aplikováním jak umělých tak přirozených hnojiv a zaváděním různých zemědělských postupů pro zvýšení výnosu. Tyto zásahy do prostředí však výrazně narušují globální cyklus dusíku a způsobují jeho nerovnováhu (Kaur 2010).

Dnes chápeme širší význam slova hnojení jako opatření, jímž je do ekosystému dodávána či zpřístupněna limitující živina pro produkci biomasy (Hejman, Pavlů 2010). Jednou z těchto živin je právě dusík. Dusíku půda obsahuje značné množství, ale rostliny a mikroorganismy ho mnoho odčerpávají. Proto se musí do zemědělských půd pravidelně dodávat. Často se však hnojí přespříliš a přebytečný dusík se uvolňuje do vody a ovzduší (Šimek 2008)

Podle způsobu jakým je živina do ekosystému dodávána lze rozlišit hnojení na přímé a nepřímé. Při přímém hnojení jsou do půdy aplikovány živiny ve formě kapalných nebo pevných hnojiv (minerálních, průmyslově vyrobených či přírodních), při nepřímém hnojení jsou pěstovány nebo podporovány takové druhy rostlin, které jsou schopné živiny zpřístupňovat pro ostatní rostliny. Obecně je známa schopnost symbiotických hlízkových bakterií poutat vzdušný dusík (N_2) u různých luštěnin (leguminóz). Tyto rostliny využívají fixovaný dusík nejen pro produkci vlastní biomasy, ale v delším časovém období zvyšují jeho dostupnost i pro ostatní druhy rostlin (Hejman, Pavlů 2010).

5.1.1 Umělá hnojiva

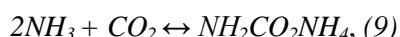
Umělá (průmyslová) hnojiva jsou průmyslově vyráběné látky, používané v zemědělství, ale i v domácnostech, obsahující důležité živiny pro rostliny. Hlavní složkou dusíkatých hnojiv je dusík vázaný v různé formě. Rozlišujeme tak hnojiva s dusíkem nitrátovým (ledkovým, dusičnanovým) NO_3^- , dusíkem amonným a amoniakálním NH_4^+ , NH_3 , a s dusíkem amidovým (organickým) NH_2 . Některá hnojiva mohou obsahovat i dvě a více forem dusíku (www.web2.mendelu.cz (a)).

Jedním z prvních průmyslových dusíkatých hnojiv byl síran amonný. Ten vznikl jako vedlejší produkt při výrobě svítiplynu nebo koksu, což zajišťovalo jeho poměrně nízkou cenu. Dnes je nejvýznamnějším způsobem jeho výroby neutralizace kyseliny sírové plynným amoniakem. Jako dusíkaté hnojivo má síran amonný dvě nevýhody. Obsahuje pouze 21%N a má tendenci okyselovat půdy. V půdě se rychle rozpouští v půdním roztoku a vstupuje do výměnných reakcí s kationty kapalně i tuhé půdní fáze. Značná část kationtů NH_4^+ přechází do půdního sorpčního komplexu výměnou za jiné kationty, tím se snižuje pohyblivost iontů NH_4^+ a možnost vyplavení v humidnějších podmínkách (Addiscott, 2005).

Významným objevem pro dusíkatá hnojiva byl Haber-Boschova syntéza amoniaku, se kterou přišli v roce 1908 němečtí chemici Fritz Haber a Carl Bosch. Jednalo se o umělou syntézu amoniaku přímou reakcí dusíku s vodíkem za vysoké teploty a tlaku (Moldan 2009). Tato technologie je dnes nejrozšířenějším a také nejlevnějším způsobem výroby dusíkatých hnojiv. Využívá se při ní atmosférický dusík N_2 a vodík se získává ze zemního plynu, z derivátů ropy, uhlí a koksu (Addiscott 2005).

Amoniak může být použit přímo jako hnojivo nebo slouží jako výchozí surovina pro výrobu kyseliny dusičné, ledků, močoviny, N roztoků a vícesložkových hnojiv. Při přímém hnojení je kapalný amoniak vstřikován pod tlakem do půdy a při tlaku atmosférickém se mění na plyn. Ten v půdě reaguje s půdní vláhou a většina amoniaku se přemění na hydroxid amonný. Použití amoniaku v praxi je technicky docela obtížné, ale má velkou výhodu. Je nejkoncentrovanějším dusíkatým hnojivem z 82% tvořeným N (Addiscott 2005).

Použití kapalného amoniaku jako hnojiva vyžaduje poměrně náročná zařízení. Nicméně je možné ho bez větších obtíží převést na močovinu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, která představuje dnes téměř polovinu dusíkatých hnojiv používaných na celém světě. Močovina se nachází v moči a historicky jako první organická sloučenina byla syntetizována. Moderní metoda výroby močoviny zahrnuje reakci kapalného amoniaku s oxidem uhličitým za vzniku karbaminu amonného (9). (Addiscott 2005)



Dehydratací karbaminu dostaneme močovinu (10). (Addiscott 2005)



První reakce je exotermní, ale druhá, odstranění vody, je endotermní. Proces výroby močoviny vyžaduje tedy přísun energie. Močovina je z energetického hlediska o 35% dražší než amoniak (Addiscott 2005).

Močovina je vysoce rozpustná. Jako hnojivo je často prodávána v podobě malých granulek močoviny v pevném stavu. Tato forma má několik výhod. Jednou z nich je, že obsahuje 46% N, což je více než kterýkoliv jiný zdroj dusíku s výjimkou kapalného amoniaku (Addiscott 2005).

Příkladem hnojiva s dusíkem ve více formách je dusičnan amonný. Ten obsahuje 34-35% N a je nejpoužívanějším dusíkatým hnojivem v Evropě. Obvykle je používán ve formě bílých krystalků. Dále se používá například dusíkaté vápno, dusičnan amonný s vápencem a dusičnan amonný s dolomitem (Addiscott 2005).

Používání průmyslových dusíkatých hnojiv velice ovlivňuje cyklus dusíku. Jen část hnojiv, které se aplikují na pole je využito rostlinami a dochází tak k unikům dusíku do okolního prostředí. Průmyslová hnojiva jsou dobře rozpustná, snadno se vyplavují nebo splachují do povrchových vod nebo se srážkovou vodou infiltrují do vod podzemních. Zvláště nepříznivě se projevují dusíkatá hnojiva na bázi dusičnanů, které se neváží na sorpční komplex půdy a snadno infiltrují do podzemních vod (Tlapák et al. 1992). Dusičnany z hnojiv mohou být také denitrifikovány na N_2 či významný skleníkový plyn N_2O . Ten může být produktem jak denitrifikace, tak nitrifikace, což znamená, že zemědělství představuje ohromný zdroj atmosferického N_2O . Asi $\frac{1}{4}$ z celkového globálního množství N_2O emitovaného do atmosféry pohází ze zemědělství. Téměř 90% dusíkatých hnojiv používaných po celém světě obsahuje dusík ve formě NH_4^+ , nitrifikační bakteriemi je však tato forma převáděna na vysoce mobilní NO_3^- . Vysoké koncentrace dusíku v přírodních vodách pocházející ze zemědělství vedou k eutofizaci pobřežních vod a vytváření rozsáhlých hypoxických zón po celém světě (Canfield et al. 2010).

5.1.2 Přirozená hnojiva

Velké chovy hospodářských zvířat a drůbeže produkují značné množství odpadu. Ten je z velké části aplikován přímo do půdy a výrazně tak ovlivňuje životní prostředí (Arkchipchenko et al. 2005). Tam kde se hospodářská zvířata mohou volně pohybovat po pastvinách, je množství dusíku rozptýleno na velké ploše a potenciál pro znečištění životního prostředí je nízký. Jedná se o plošný zdroj kontaminace. Pokud jsou však zvířata omezena na uzavřené prostory, stávají se spíše bodovými zdroji dusíku. V tomto případě je obvykle velké množství hnoje soustředěno na jednom místě a srážková voda infiltrující těmito odpady vyplavuje kontaminanty do půdy a nakonec i do podzemních a povrchových vod. Přirozená hnojiva se také používají přímo při hnojení polí (Puckett 1994). Tím může dojít ke znečištění přírodních vod bakteriemi, viry, chloridy a dusíkem (Fetter 1999).

Přirozenými hnojivy je zajištěn přísun organických látek do půdy. Bez jejich vyrovnané bilance se snižuje obsah humusu a zhoršují se výrazně agrochemické vlastnosti půdy. Nejčastěji se používají statková hnojiva, kterými se do půdy dodává snadno rozložitelná organická hmota, makro i mikroživiny v přijatelných formách, mikroorganismy, které zvyšují biologickou činnost půdy a také růstové látky. Dodání organických hnojiv do půdy zpravidla příznivě působí na její fyzikálněchemické vlastnosti, podporuje tvorbu drobtovité struktury, zlepšuje retenční schopnosti a zvyšuje využití aplikovaných minerálních hnojiv. Příznivě je také ovlivněn teplotní režim půd (www.web2.mendelu.cz (b)).

Mezi statková hnojiva patří chlévská mrva, chlévský hnůj, močůvka, kejda a další. Největší rizika používání statkových hnojiv jsou spojena s aplikací druhů s rychle uvolnitelným dusíkem (kejda, močůvka, hnojuvka, drůbeží trus aj.), u kterých je poměr uhlíku a dusíku menší než 10. Tato hnojiva zpravidla obsahují větší část dusíku v amoniakální a lehce hydrolyzovatelné organické formě, která po zapravení do půdy může být poměrně rychle přeměněna na dusičnany (www.web2.mendelu.cz (b)).

Hlavní rizika znečištění povrchových a podzemních vod spojená s používáním statkových hnojiv v zemědělství ČR vyplývají především z nedostatku vyhovujících skladovacích kapacit a zastaralé techniky pro aplikaci hnojiv (www.vurv.cz).

5.2 Atmosférická depozice

Atmosférická depozice je významný proces výrazně se podílející na samočištění atmosféry. Odstraňuje látky, které jsou do atmosféry emitovány nebo které zde vznikají v důsledku chemických reakcí. Pro ostatní složky prostředí (hydrosféru, pedosféru, kryosféru, biosféru) však představuje často velmi významný zdroj znečištění (Braniš, Hůnová 2009).

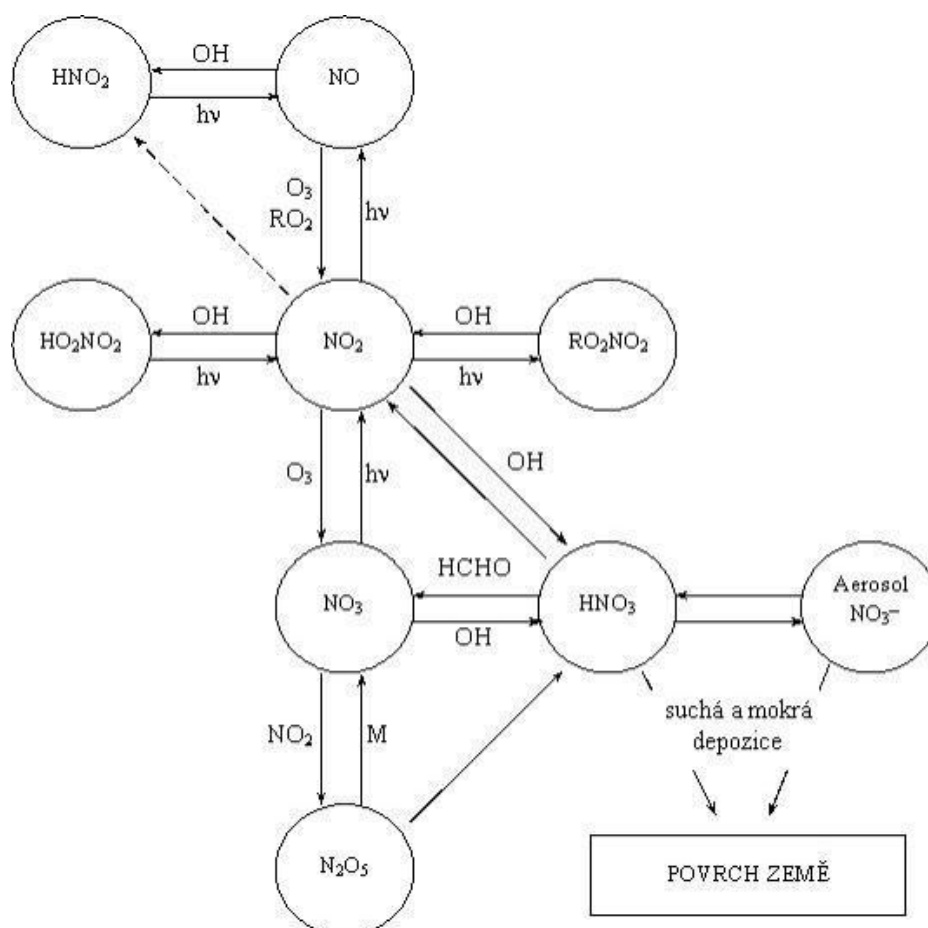
Atmosférická depozice má suchou a mokrou složku. Mokrý složka je spojena s atmosférickými srážkami, jako je déšť, sníh, kroupy, námraza, jinovatka a mlha. Ty odstraňují z ovzduší plynné částice i látky. Suchá složka představuje depozici tuhých látek a plynů. Suchá depozice probíhá neustále, zatímco mokrá atmosférická depozice je dějem epizodickým (Braniš, Hůnová 2009).

Určení mokré depozice je relativně přímočaré, naopak stanovení suché depozice je náročnější. Zachycení suché depozice (prachu, aerosolu) je na rozdíl od sběru srážek obtížné. Suchá depozice je tak většinou odhadována. Odhady bývají vytvořeny za předpokladu, že se suchá depozice rovná dlouhodobé míře mokré depozice. Tento předpoklad však není vždy přesný, zvláště pro pobřežní oblasti, kde je suchá depozice výrazně ovlivňována přímořskými procesy (Clark, Kremer 2005; Neff et al. 2002).

Ke zvýšení množství znečišťujících látek ve vzduchu jako je dusík, síra a organický uhlík přispívá urbanizace. Ta může vést k významnému ukládání živin a znečišťujících látek jak ve městech tak i ekosystémech, které se nacházejí po směru větru od zdroje znečištění (Lohse et al. 2008). Dusík z atmosférické depozice pochází především ze spalování fosilních paliv jako je uhlí a ropa. Nejdůležitější jsou přitom bodové zdroje – spalování uhlí a ropy elektrárenskými společnostmi a velkými průmysly a emise z dopravy (Puckett 1994). Dalším významným zdrojem je zemědělství (Luo et al. 2003). Dochází k uvolňování dusíkatých sloučenin z odpadů hospodářských zvířat (hnuj a moč) a z výroby a aplikace hnojiv.

Z antropogenních i přirozených zdrojů se do ovzduší dostávají především oxidy dusíku a amoniak. Jakmile se dostanou tyto dusíkaté sloučeniny do atmosféry, podstupují různé procesy, jako jsou chemické transformace díky atmosférickým reakcím, transport spojený s větrem, a nakonec se stávají součástí suché a mokré depozice (Aneja et al. 2001).

Oxidované formy dusíku (NO a NO_2) vystupují v atmosféře jako prekurzory formace ozonu, naopak redukované formy (amoniak, amonné ionty a aminy) mají vliv především na obohacování vodních ekosystémů dusíkem a eutrofizaci. Oxid dusný N_2O přispívá k destrukci ozónu ve stratosféře a působí jako skleníkový plyn. NH_3 reaguje v atmosféře především s kyselými formami za vzniku síranu amonného, dusičnanu amonného nebo amonných chloridů (Aneja et al. 2001). Většina oxidů dusíku vstupujících do atmosféry oxiduje za vzniku kyseliny dusičné, která snižuje pH srážek. Kyselé srážky pak vedou k okyselení půd a povrchových vod. Různé chemické přeměny oxidů dusíku v atmosféře představuje Obrázek 3.



Obrázek 3 Chemické přeměny oxidů dusíku v atmosféře

(www.vitejtenazemi.cenia.cz/vzduch/popup_img.php?img=43&system=vzduch)

Atmosférická depozice je považována za významný zdroj živin pro mnoho ekosystémů. Ve srovnání s ostatními esenciálními živinami rostliny a živočišné vyžadují dusík v relativně velkém množství. Potřeby dusíku se však liší v závislosti na ekosystému a na rostlinných a živočišných druzích. Různé formy života v rámci jednoho ekosystému mají na dusík rozdílné požadavky. Mnoho ekosystémů a plodin je limitováno jeho dostupností (Kingston et al. 2000). Studie ukázaly, že zvýšená depozice dusíku má za následek změny ve složení rostlinných a mikrobiálních společenstev a pokles citlivých organismů terestrických i vodních ekosystémů (Lohse et al. 2008).

Zvýšená atmosférická depozice oxidovaných i redukovaných forem dusíku může vést k eutrofizaci povrchových vod, stavu charakteristickým vodním květem, nízkým obsahem rozpuštěného dusíku a úhyny bezobratlých, ryb a jiných volně žijících organismů. Řasy zahalují vodní hladinu a blokují tak průchod slunečního světla, ale mohou také inhibovat růst mořské trávy, která poskytuje životní prostor pro ryby a korýše. Po odumření řasy klesají ke dnu a rozkládají se. Rozklad řas a dalšího odumřelého materiálu vyčerpává kyslík na dně vody a to vede k hypoxii. Ta má negativní dopady na populace žijící na dně jako jsou krabi, ústřice, slávky a škeble. Zatímco srážky čistí vzduch, déšť a sníh obsahují dusičnany a vzniká kyselá depozice. Kyselé srážky ovlivňují řadu citlivých toků, jezer a půd, které jsou snadno pozměněny chemickými vstupy. Kyselé srážky mohou narušit jejich křehkou rovnováhu (Kingston et al. 2000).

Depozice dusíku v lese a na půdách v alpských oblastech mohou mít vliv na populaci rostlin a celkové zdraví lesa. Kyselé depozice dusičnanů a síranů vyčerpávají zásoby vápníku a mobilizují hliník v některých lesních půdách. Vápník je nezbytný pro růst stromů, ale hliník zasahuje do příjmu dusíku kořeny stromů a je pro rostliny toxický. Lesní ekosystémy v mnoha případech nedokáží nadbytečný dusík z depozice spotřebovat ani vázat, a tak je vyplavován do potoků a řek. Společně se síranovým iontem se tak nespotebovaný dusičnanový iont podílí na okyselování půd i toků v horských oblastech. Pod listnatými porosty je okyselování ve srovnání s jehličnany výrazně nižší (Hruška, Oulehle 2008).

Suchá a mokrá depozice mohou přispívat do vodních toků buď přímo, spadem do samotného vodního útvaru, nebo nepřímo, depozicí do povodí a následným odnosem do vodního útvaru s podzemním a povrchovým odtokem. Dusík deponovaný na zemský povrch je zadržován v povodí, kde se stává součástí mnoha procesů, které ovlivňují jeho odtok. Patří mezi ně odběr rostlinami, adsorpce půdou, akumulace v organické hmotě, sklizeň plodin a odpařování (Clark, Kremer 2005).

5.2.1 Atmosférická depozice v přímořských oblastech

Dusík pocházející z atmosféry může výrazně přispívat k celkovému zatížení dusíkem v ústí řek. A to jak dusík z mokré tak suché depozice.

Jak již bylo zmíněno výše, stanovení suché depozice na rozdíl od mokré není tak jednoduché. Suchá depozice bývá odhadována, což je v případě pobřežních vod komplikováno řadou meteorologických událostí. Suchá depozice zahrnuje transport vzdušných částic na zemský povrch a vodní hladinu atmosférickou advekci a turbulencí. Složitost celého tohoto procesu činí suchou depozici obtížně měřitelnou a stanovitelnou s přesností a jistotou (Clark, Kremer 2005).

Vliv na suchou depozici nad pobřežními vodami mají zejména dva procesy. Prvním z nich jsou variabilní větry, které způsobují změny v nerovnosti povrchu moře. To ovlivňuje povrchové turbulence a rychlost suché depozice. Druhým procesem je tvorba aerosolů mořské soli působící na dusíkaté sloučeniny v atmosféře. Ve slaném vzduchu se téměř všechna kyselina dusičná a dusičnany spojují s těmito aerosoly, které jsou tak relativně velké ($> 1\mu\text{m}$) a jsou deponovány suchou depozicí mnohem rychleji než menší částice v důsledku zvýšené gravitace. Suchá depozice je tedy ve slaném vzduchu mnohem rychlejší než by byla v méně slaném. Velikost aerosolových částic roste s rychlostí větru a s vlhkostí (Clark, Kremer 2005).

K ovlivnění suché depozice nerovností povrchu moře dochází díky atmosférické turbulenci, která vzniká, když vítr přechází přes nerovný povrch. Jedná se o mechanismus, kterým jsou vzdušné částice transportovány ze vzduchu na povrch. Vyšší nerovnost povrchu atmosférické turbulence zvyšuje, a tak je i míra suché depozice větší. Nerovnost povrchu moře se mění podle rychlosti větru. S vyšší rychlostí se tvoří vlny, nerovnost povrchu a turbulence rostou, a tím se zvyšuje suchá depozice. Naopak při nízké rychlosti větru je povrch moře relativně hladký a turbulence jsou nízké a suchá depozice částic obsahující dusík také (Clark, Kremer 2005).

Nerovnost povrchu ovlivňuje atmosférickou depozici i nad kontinenty. Například nad lesem bude suchá depozice mnohem větší než nad hladkým zpevněným povrchem (Clark, Kremer 2005).

5.3 Odpadní vody

Pitter (1999) charakterizuje odpadní vody jako vody použité v sídlištích, obcích, domech, závodech, zdravotnických zařízeních a jiných objektech či zařízeních, kterým se použitím změnila jakost (teplota, složení), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod (např. odtoky srážkových vod, které byly po spadnutí znečištěny).

Odpadní vody se vypouštějí do povrchových vod, v ojedinělých případech do vod podzemních, nebo se uchovávají ve speciálních nádržích. Podle jakosti se dělí odpadní vody na: čerstvé, nahnílé, infekční, radioaktivní a toxické (Dočkal 2003). Obecně se rozlišují tři hlavní skupiny odpadních vod, odpadní vody splaškové, městské a průmyslové (Pitter 1999).

Splaškové odpadní vody pocházejí z domácností, hygienických zařízení, objektů společného stravování, ubytování apod. Významným znakem splaškových odpadních vod je vysoký obsah organických látek, které podléhají mikrobiálnímu rozkladu za vzniku zápachajících látek a plynů. Největší podíl znečišťujících látek ve splaškových vodách pochází z moči a fekálií (45 až 80% organických látek). V případě fekálií jde především o lipidy, bílkoviny, polysacharidy a produkty jejich rozkladu (např. alifatické kyseliny, aminokyseliny, aminy apod.), v případě moči největší podíl organických látek tvoří dusíkaté sloučeniny, především močovina. V menší míře se pak vyskytují aminokyseliny, amoniakální dusík, kyselina močová a další. Ve splaškových vodách je močovina rychle biologicky hydrolyzována a dochází k biologickému rozkladu aminokyselin. Převládající formou dusíku ve splaškových odpadních vodách je tedy dusík amoniakální. V čerstvě znečištěných vodách patří mezi hlavní dusíkaté látky amoniakální dusík, močovina a aminokyseliny (Pitter 1999; Dočkal 2003).

Anorganické složení splaškových vod závisí na složení pitné a užitkové vody. Nárůst anorganických látek pochází z fekálií, moče, kuchyňského odpadu, pracích a čistících prostředků a znečištění ulic a veřejných prostranství. Mezi anorganické látky nacházející se ve splaškových odpadních vodách patří zejména chloridy, sodík, draslík, fosforečnany a anorganický dusík vznikající rozkladem organických dusíkatých látek (Pitter 1999).

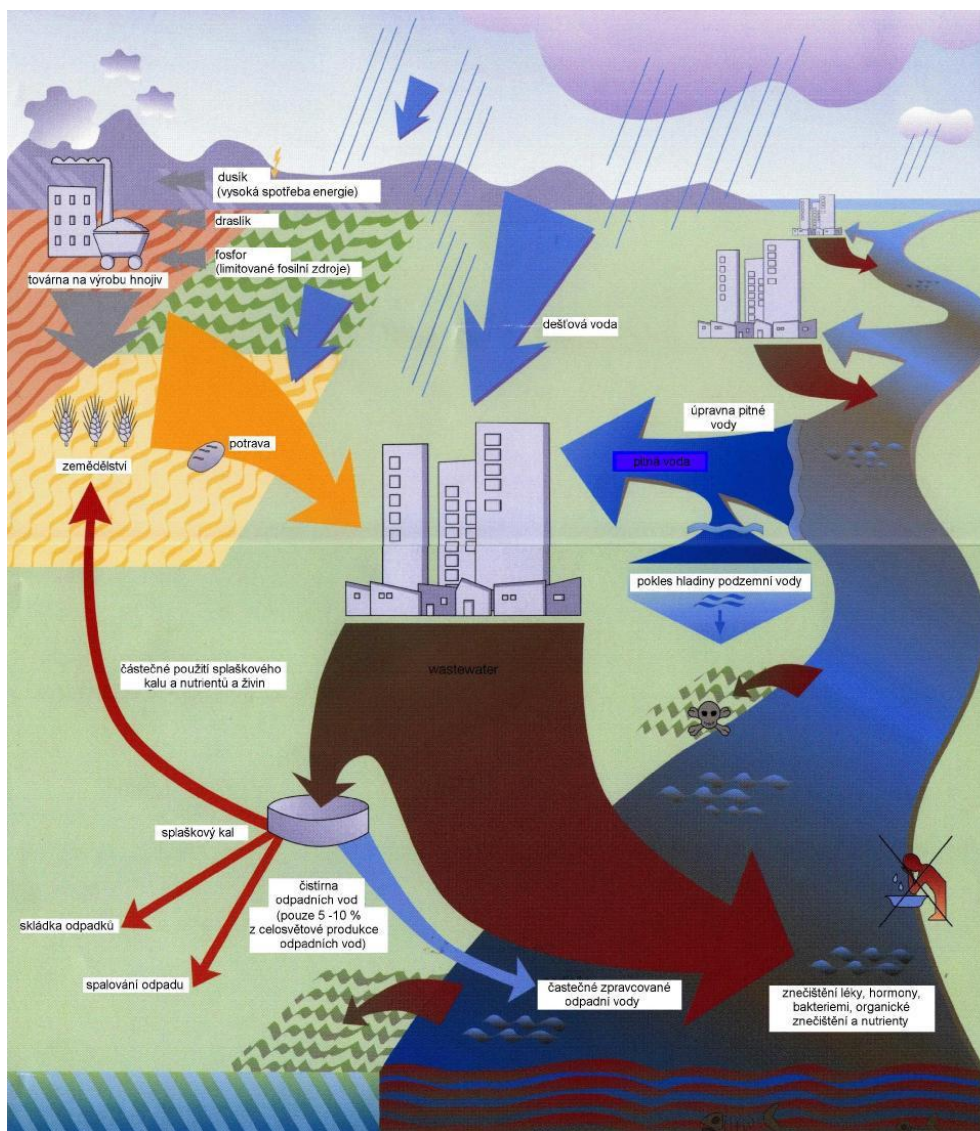
U průmyslových odpadních vod převažuje obvykle jeden nebo více kontaminantů, které jsou používány nebo vznikají během technologického procesu, kde se používá provozní voda. Jsou to vody pro chlazení, mytí, oplachování apod. (Šráček et al. 2002). Složení a množství znečišťujících látek v průmyslových odpadních vodách závisí na příslušné výrobě a je pro každé průmyslové odvětví typické (Dočkal 2003). Sloučeniny dusíku můžeme nalézt například v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí (amoniakální dusík), z výroby barviv a strojírenských závodů (dusitany) a povrchové úpravy kovů (kyanidy) (Pitter 1999).

Městské odpadní vody zahrnují jak odpadní vody splaškové tak průmyslové odpadní vody. Obsahují také znečištěné atmosférické vody a vody používané při čištění ulic a veřejných prostranství (Dočkal 2003).

Vodní prostředí vystupuje jako recipient odpadních vod (Skei et al. 2000). Ty jej mohou negativně ovlivňovat především obsahem nutrientů (dusíku a fosforu), které obvykle nejsou konvenčními způsoby čištění odpadních vod v dostatečné míře odstraňovány a odtékají ve vyčištěné odpadní vodě. Koncentrace dusíku a fosforu v odpadních vodách se pohybují v širokých mezích. Koncentrace NH_4^+ jsou mezi 12 až 50 mg.l^{-1} a koncentrace P 4 až 15 mg.l^{-1} (Kožel'ský 2008). Důležitý je však poměr mezi těmito koncentracemi a hodnotou BSK_5^2 , udávaný jako poměr $\text{BSK}_5 : \text{N} : \text{P} = 100 : 5 : 1$. Je-li tento poměr splněn, je zajištěna produkce biomasy. Převážná většina splaškových odpadních vod však obsahuje nadbytek nutrientů a běžné metody čištění zaměřené na eliminaci uhlikatých organických látek odstraňuje dusík a fosfor jen do výše uvedeného poměru. Což odpovídá 15 – 30% pro dusík (Hlavínek et al. 2001).

² BSK – biochemická spotřeba kyslíku, definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek a v oxickém prostředí biochemickou oxidací organických (popř. anorganických) látek ve vodě. BSK_5 – biochemická spotřeba kyslíku za 5 dní. BSK se používá jako míra koncentrace biologicky rozložitelných látek (Pitter 1999).

Vypouštění vod obsahující nadměrné množství živin může představovat vážné ekologické problémy, kterými jsou negativně ovlivňovány vodní organismy a následně i ostatní živočichové i lidé. Patří mezi ně například eutrofizace povrchových vod, toxicita amoniaku (především jeho nedisociované formy) a kontaminace podzemních vod dusičnany (Water Environment Federation 2005).



Obrázek 4 Zdroje odpadních vod (Hlavínek 2009)

6. DOPADY ZVÝŠENÉHO ZATÍŽENÍ DUSÍKEM VODNÍCH EKOSYSTÉMŮ

Důsledkem zvýšených vstupů dusíku a síry do atmosféry a hydrosféry lidskými aktivitami je rozsáhlá acidifikace a eutrofizace. V mnoha oblastech se eutrofizace a acidifikace vyskytují současně. Nicméně regionálně mezi nimi existují významné rozdíly. Obecně platí, že acidifikace se vyskytuje v průmyslových oblastech a k eutrofizaci dochází v blízkosti oblastí s intenzivní zemědělskou výrobou (Bouwman, Vuuren 1999).

6.1 Acidifikace

Dvě hlavní příčiny kyselé atmosférické depozice jsou emise oxidu siřičitého (SO_2), který vzniká zejména spalováním hnědého uhlí, a emise oxidů dusíku způsobené hlavně vysokoteplotním spalováním v automobilových motorech. SO_2 a oxidy dusíku v atmosféře a na povrchu vegetace dále oxidují za vzniku kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Ty snižují pH srážkových vod (Hruška et al. 1996). Dále může být značná kyselost stojatých vod způsobena geologickým podložím, vyluhováním huminových a fulvinových kyselin z rašelinišť (Pitter 1999).

Kyselé depozice způsobuje postupnou acidifikaci půd a povrchových vod, jejíž důsledkem jsou uhynulé horské lesy, kyselé povrchové vody bez ryb a podzemní vody s vysokým obsahem toxických kovů uvolněných z půd a hornin. Vizuálně se acidifikace projevuje zvýšenou průhledností vody v díky koagulaci huminových látek a snížení zákalu vlivem potlačení kvantity a druhové rozmanitosti fytoplanktonu, zooplanktonu, bezobratlých a ryb. K vyhynutí ryb dochází asi při poklesu hodnoty pH na 4,5 (Pitter 1999).

Mezi nepřímé příčiny acidifikace patří především nitrifikace, která probíhá jen v oxických podmínkách. Ta však ustává již při hodnotách pH asi pod 5,5, takže tento vliv nemůže být příčinou kyselosti vod s hodnotami pH pod 5 (Pitter 1999).

6.2 Eutrofizace

Eutrofizace vod je jeden z hlavních environmentálních problémů mořských a sladkovodních ekosystémů (Skei et al. 2000). Jedná se o proces obohacování stojatých a tekoucích vod živinami, hlavně dusíkem a fosforem. Přírozená eutrofizace je způsobena zejména přísunem sloučenin dusíku a fosforu vyplavovaných z půdy a pocházejících z odumřelých vodních organismů. Antropogenní eutrofizace vod vzniká především smýváním dusíkatých a fosforečných hnojiv z polí, splaškovými vodami a fekáliemi (Kvítek, Tipl 2003).

Eutrofizace sladkých vod a pobřežních mořských oblastí zahrnuje řadu procesů, kterými dochází k výrazným změnám ekosystémů. Zvyšující se přísun základních živin N a P do toků z plošných i bodových zdrojů znečištění vyvolává zvýšenou primární produkci a v eutrofizované vodě dochází k masovému rozvoji řas a sinic, jejichž hromadění při hladině se označuje jako vodní květ (Kvítek, Tipl 2003).

Mezi základní podmínky pro masový růst jednobuněčných rostlin, řas a sinic patří pohodová zásoba anorganického uhlíku, dusíku, fosforu a dobré světelné a teplotní podmínky v anaerobním prostředí. Jejich masový nárůst je doprovázen řadou nepříznivých jevů, jako například snížení, případně vymizení obsahu kyslíku v přírodních vodách, zvýšení produkce organické hmoty. Dochází také ke změně senzorických a chuťových vlastností vody (Kvítek, Tipl 2003).

Zvýšenými vstupy N (v jakékoliv formě) do mořských a sladkovodních ekosystémů může dojít ke změnám v druhovém složení rostlin a řas, ke snížení druhové rozmanitosti a změnám tolerance organismů vůči různým přirozeným stresovým podmínkám (sucho, mráz, aj.). Dochází k vývoji hypoxických až anoxických podmínek ve vodním prostředí a úhynům vodních organismů. Nepřímý

efekt obohacení ekosystému dusíkem je zvýšená mikrobiální produkce N_2O , NO a NO_2 (Bouwman, Vuuren 1999).

Řasy a sinice do svého okolí uvolňují v závislosti na jejich metabolismu biologicky aktivní látky, kterými mohou ovlivňovat růst a vývoj ostatních vodních organismů, sebe navzájem, ale i fyzikální a chemické vlastnosti vody. Mezi tyto látky patří enzymy, vitamíny, toxiny, aminokyseliny a jiné organické kyseliny, hormony a další (Maršálek et al. 1996).

Ve sladkých vodách dusík limituje eutrofizaci jen výjimečně. Jeho koncentrace totiž několikanásobně převyšují koncentrace fosforu. Růst koncentrací sloučenin dusíku tedy nevyvolává zvýšenou produkci organické hmoty, jako je tomu u fosforu. Naopak v moři jsou poměry těchto hlavních živin – dusíku a fosforu – opačné. Zde je limitující živinou ve většině případů dusík. Přísun dusíku řekami vyvolává tedy eutrofizaci a nárůst vodních květů převážně v příbřežních zónách (Straškrabová 1995).



Obrázek 5 Zbarvení vody způsobené řasami a sinicemi (Kvítek, Tippl 2003)

7. VYUŽITÍ STABILNÍCH IZOTOPŮ K URČENÍ PŮVODU DUSIČNANŮ V PŘÍRODNÍCH VODÁCH

Kontaminace povrchových a podzemních vod dusičnany je závažným problémem životního prostředí mnoha oblastí s intenzivním zemědělstvím a vysokou hustotou populace. Pro vývoj účinných postupů pro zachování kvality vody a remediačních plánů pro oblasti, které jsou již znečištěny, je zapotřebí identifikace aktuálních zdrojů těchto dusičnanů. K tomu se nejčastěji využívá stabilních izotopů dusíku ($\delta^{15}\text{N}$) (Xue et al. 2009; Kendall, McDonnell 1998).

Koncentrace izotopů se nevyjadřují v absolutní hodnotě, ale vzhledem ke zvolenému standardu. Koncentrace izotopů dusíku se vztahují k atmosférickému složení (AIR) a uvádějí se v jednotkách delta (v promile) (Šrámek et al. 2002, Xue et al. 2009):

$$\delta_{\text{vzorek}} (\text{‰}) = [(R_{\text{vzorek}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 1000, (11)$$

Kde R je $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ vzorku a standardní (Xue et al. 2009).

Izotopové složení dusičnanů se liší v závislosti na zdroji, ze kterého pocházejí. Navzájem se tak liší izotopová složení dusičnanů z atmosféry, průmyslových a statkových hnojiv, která mají své specifické hodnoty.

Při geochemických procesech dochází k frakcionaci izotopů (tedy nabohacení reaktantů vůči produktům nebo naopak), která může být a) rovnovážná (vratná) nebo b) kinetická (nevratná) (Šrámek et al. 2002). Při určování původu NO_3^- musíme brát tedy ohled na celý cyklus dusíku, kterým mohou být hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ ovlivněny. Když je δ vzorku pozitivní, znamená to, že došlo k nabohacení těžkými izotopy, zatímco negativní hodnota značí ochuzení (Xue et al. 2009).

Hnojiva obsahující NH_4^+ a NO_3^- a močovina jsou hnojiva produkovaná fixací atmosférického N_2 a vykazují malé rozdíly v obsahu $\delta^{15}\text{N}$. Jejich typické hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ se vyskytují mezi -6 ‰ až +6 ‰. Typické hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ atmosférické depozice dusíku jsou mezi -13 ‰ až +13 ‰. To je dáno různými chemickými reakcemi v atmosféře a antropogenními zdroji jako je spalování fosilních paliv. Hnůj a odpadní vody jsou ve srovnání s ostatními zdroji dusíku nabohaceny ^{15}N . Při jejich skladování, zpracování a aplikaci dochází volatilizací amoniaku k nabohacení zbytkového NH_4^+ o ^{15}N . Tyto amonné ionty jsou následně přeměněny na ^{15}N nabohacené NO_3^- . Proto hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ ze statkových hnojiv jsou mezi +5 ‰ a +25 ‰ a odpadních vod mezi +4 ‰ a +19 ‰. Typické hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ půdního dusíku jsou mezi 0 ‰ až 8 ‰. To souvisí s relativní rychlostí mineralizace a nitrifikace. Dále může hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ v půdě ovlivňovat hloubka, vegetace a klima (Xue et al. 2009).

Z důvodu většího množství různých zdrojů kontaminace a dalších faktorů ovlivňující frakcionaci hodnota $\delta^{15}\text{N}$ občas sama o sobě neumožňuje přesnou identifikaci zdroje NO_3^- . Proto se většinou využívá dvojího izotopového složení, ^{15}N a ^{18}O , což poskytuje více přesvědčivé informace o původu NO_3^- (Xue et al. 2009).

8. OPATŘENÍ NA OMEZENÍ VÝSKYTU DUSÍKU V PŘÍRODNÍCH VODÁCH

Lidská činnost má významný vliv na cyklus dusíku. Používání dusíkatých hnojiv, spalování fosilních paliv a další lidské aktivity výrazně přispívají ke koncentracím dusíku v přírodních vodách. Stále se zvyšující počet obyvatel představuje vyšší produkci fixovaného dusíku. To vede ke zvýšeným tokům dusíku řekami do pobřežních oblastí, kde dochází k eutrofizaci a vzniku anoxických zón, k negativnímu vlivu na kvalitu povrchových i podzemních vod a také ke zvýšeným tokům N_2O do atmosféry. K zabránění těchto negativních vlivů je třeba zvýšené vstupy dusíku z antropogenních zdrojů co nejvíce eliminovat zavedením určitých opatření.

Celkový přísun dusíku do řeky z různých zdrojů je možné odhadnout na základě velikosti jejího povodí, plochy půd různého typu, počtu obyvatel a průmyslu v povodí. Při srovnání celkového přísunu do řek s odnosem dusíku při jejich ústí, zjistíme, že značná část z celkového přísunu dusíku je z řeky během toku vyloučena. Množství vyloučeného dusíku se v různých řekách liší. Zčásti je možné různou schopnost řeky zbavit se dusíku vztáhnout k jejímu specifickému odtoku vody: čím větší je odtok vody na jednotku plochy povodí řeky, tím menší je podíl eliminovaného dusíku. To však neplatí vždy. Tato schopnost totiž také závisí na morfologii koryta, které musí poskytovat vhodné podmínky pro denitrifikaci, přirozený proces v řekách, který je odpovědný za hlavní úbytek dusíku dodávaného lidskou činností (Straškrabová 1995)

Denitrifikace je prováděna řadou bakterií za určitých podmínek. Mezi ně patří: vysoké koncentrace dusičnanů, jemné sedimenty s vysokým obsahem lehce rozložitelných organických látek, vysoký podíl styčné plochy sedimentů a vody (mokřady, meandry, periodicky zalévané plochy) a lokální snížení koncentrace kyslíku (např. v zárostech vegetace). Denitrifikace je jediný přírodní proces, při němž dochází k odstraňování vázaného dusíku z vodního prostředí. Při snaze o snížení odnosu dusíku řekami je tedy třeba nejenom snižovat přísun z bodových a plošných zdrojů, ale také podporovat přirozené procesy denitrifikace v řekách vhodnými úpravami koryta a povodí (Straškrabová 1995).

Další možná opatření na snížení koncentrací dusíku v přírodních vodách spočívají v zavedení určitých zemědělských praktik. Mezi ně patří například systematické střídání plodin, optimalizace hnojení (správné načasování a množství aplikovaného hnojiva), vývoj geneticky modifikovaných odrůd pro zvýšení účinnosti využití dusíku rostlinou, používání postupně se rozpouštějících dusíkatých hnojiv a další (Canfield et al. 2010).

Postupně se rozpouštějící hnojiva je možné použít před vegetací, jednorázově a ve vysokých dávkách, aniž by došlo k poškození rostlin nadměrnou dávkou dusíku a k jeho vyplavení z půdy. Při tom je zajištěna výživa dusíkem podle požadavků rostlin během vegetace a mělo by docházet k maximálnímu využití aplikované dávky dusíku (www.web2.mendelu.cz (a)).

Dusík může být významnou součástí erozních produktů. Může docházet k jeho vyplavování z půdy, nebo je spolu se zeminou erodován do vodních toků. Vodní eroze je proces, při němž jemnější a lehčí částice jsou přednostně odtrhávány a unášeny odtékající vodou. Uvolněné půdní částice a organické látky mají velkou schopnost absorpce rostlinných živin, těžkých kovů, pesticidů a jejich reziduí, ale i patogenních organismů, a proto představují nebezpečí ohrožující kvalitu vodních zdrojů. Vysoké dávky dusíkatých hnojiv na ornou půdu bez protierozní ochrany jsou tedy pro vodní toky velkým nebezpečím (Kvítek, Tippl 2003).

Mezi protierozní opatření patří například snížení objemu povrchového odtoku (zvýšením retenčních a infiltračních schopností půdy a omezením povrchového odtoku a vodní eroze) a řízená akumulace vody a sedimentů v údolí. Zvýšené retenční a infiltrační schopnosti půdy lze dosáhnout například změnou druhu pozemku z orné půdy na louky a pastviny, resp. z luk na lesy. Tím se mění struktura povrchových horizontů půdy a objem pórů schopných vodu zadržovat. Opatření omezující povrchový odtok a vodní erozi na orných půdách jsou protierozní rozmísťování plodin, pásové střídání plodin

(Obrázek 6), změna velikosti a tvaru pozemku, vrstevnicové obdělávání, meliorace podorníčních horizontů, tvorba protierozních kanálů, nádrží a mnoho dalších. Řízená akumulace vody a sedimentů v údolí je zajišťována výstavbou objektů sloužících k retardaci vody a úpravou dimenzí koryt toků a potoků, čímž dochází k zvýšení možností rozlivu vody v nivních zatravněných územích bez zástavby, kde voda pomalu zasakuje do půdy (Kvítek, Tippl 2003).

Dalším zdrojem poskytujícím nadměrná množství sloučenin dusíku do přírodních vod jsou splaškové odpadní vody, odpadní vody z průmyslových závodů a živočišné výroby. Aby nedocházelo jejich vlivem ke zvyšování koncentrací dusíku v přírodních vodách, je nutné před jejich vypouštěním zajistit dostatečný způsob čištění eliminující obsah nutrientů.



Obrázek 6 Pásové střídání plodin (Kvítek, Tippl 2003)

9. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Hlavním cílem čištění odpadních vod je dosažení povolených odtokových hodnot, nebo v případě, že ČOV nemá bodový odtok do recipientu, vyhovět požadavkům vodohospodářského orgánu na vypouštění do podzemních vod (Hlavínek et al. 2001). Technologie čištění odpadních vod je dána především jejich složením, obsahem, druhem, původem, a charakterem látek (Ambrožová 2001). Běžné čištění odpadních vod zahrnuje fyzikální, chemické a biologické procesy, které odstraňují pevné látky, organický materiál a v některých případech i nutrienty z odpadních vod (Klein 2009). Během čištění prochází odpadní voda různého složení několika stupni, které se mohou i navzájem kombinovat (Ambrožová 2001).

Prvním krokem čištění odpadních vod je mechanické předčištění. Tím jsou z odpadní vody odstraňovány hrubé nečistoty jako je písek, štěrk a podobně. Největší částice či drť odstraňují hrubé česle. Jedná se buď o zařízení typu síta, nebo o pohyblivý ozubený pás, na který se nečistoty zachytí a v místě, kde se pás ohýbá zpět do vody, nečistoty padají do připravené nádoby. Látky jako je písek, kamínky a jiné větší částice minerálního i organického původu, které nepodléhají biologickému rozkladu, zachytávají lapáky písku (Klein 2009; Hlavínek et al. 2001; www.priroda.cz).

Po předčištění nastává primární čištění. Jeho cílem je odstranění usaditelných organických i anorganických pevných látek sedimentací a odstranění vzplývajících nerozpuštěných látek vhodným stíracím zařízením. Nerozpuštěné usaditelné částice v odpadní vodě lze rozdělit na zrnité a vločkovité. Zrnité částice (písek, zemina) sedimentují s konstantní rychlostí bez změn velikosti, tvaru či hmotnosti. Vločkovité částice (organické látky, vločky vytvořené koagulanty, biologické vločky) mají tendenci se během sedimentace shlukovat, což způsobuje změny velikosti, tvaru a hustoty částic. Tyto shluky sedimentují obvykle rychleji. Usazené látky (primární kal) jsou obvykle stírány ze dna nádrže do centrální studny, odkud jsou pumpovány do zařízení na zpracování kalu (Klein 2009; Hlavínek et al. 2001).

Sekundárním čištěním je dále upravována voda přitékající z primárního procesu. Dochází k odstranění zbytkových organických a nerozpuštěných látek. V mnoha případech spočívá sekundární čištění v odstranění biologicky rozložitelných rozpuštěných a koloidních částic využitím aerobní metody biologického procesu čištění odpadních vod (Klein 2009). Tento způsob čištění se nazývá aktivační proces a je v současné době nejpoužívanější technologií čištění odpadních vod. Jedná se o proces využívající metabolické činnosti mikroorganismů (www.priroda.cz).

Během aktivačního procesu vstupuje odpadní voda do aktivační nádrže, kde přichází do styku s aktivovaným kalem – mikroorganismy. Aerobní mikroorganismy (převážně bakterie) metabolizují organickou hmotu v odpadní vodě. Organické látky, které jsou zdrojem organického uhlíku a energie pro růst buněk, jsou přeměněny v novou buněčnou hmotu a oxidovány na konečné produkty, především oxid uhličitý a vodu. Obsah aktivační nádrže se nazývá aktivační směs (směs aktivovaného kalu a čištěné odpadní vody). Aktivovaný kal je tvořen především mikroorganismy, inertními nerozpuštěnými látkami a nerozložitelnými organickými látkami (Hlavínek et al. 2001; Klein 2009).

Dalším typem biologického čištění jsou biofiltry. U nich je podstata čištění stejná jako u aktivace, ale aktivovaný kal není volně ve vodě, ale je přichycený na náplni biofiltru. Nejedná se o filtr v pravém slova smyslu, protože zde nedochází k filtraci. U malých a domácích čistíren se často využívají tzv. rotační diskové reaktory. Zde dochází ke kombinaci aktivace a biofiltru. Biomasa je uchycena na rotujících talířích, které jsou jen částečně ponořeny ve vodě (www.priroda.cz).

Z aktivační nádrže přechází aktivační směs do nádrže dosazovací, kde je oddělována biologicky vyčištěná odpadní voda od nerozpuštěných látek (aktivovaného kalu). Voda je pak buď vypouštěna do toku, nebo ještě následuje dočištění (www.priroda.cz).

9.1 Metody čištění odpadních vod odstraňující dusík

Jak již bylo zmíněno dříve (kapitola 5.3 Odpadní vody), konvenčním způsobem čištění odpadních vod dochází k odstranění pouze kolem 15 – 30% dusíku. K jeho efektivnějšímu odstranění je tedy nutné zařadit do technologické linky ČOV speciální procesy čištění (Hlavínek et al. 2001).

Odstraňování dusíku z odpadních vod může probíhat fyzikálně-chemickými nebo biologickými metodami.

9.1.1 Biologické metody odstraňování dusíku

Při biologických metodách čištění odpadních vod se využívá určitých schopností a činností některých mikroorganismů (Hlavínek et al. 2001). Předpokladem pro biologické čištění je především biologická rozložitelnost látek obsažených v odpadní vodě, kde nesmí být přítomny látky toxické pro organismy, pomocí kterých čištění probíhá (www.priroda.cz). Důležitým faktorem je také navozené prostředí. To může být aerobní, anaerobní nebo anoxické (Hlavínek et al. 2001).

Biologické odstranění sloučenin dusíku spočívá ve dvou stupních. Nitrifikaci a denitrifikaci (Hlavínek, Hlaváček 1996).

Nitrifikace

Nitrifikace je biochemická oxidace amoniakálního dusíku na dusitany a dále na dusičnany, která byla blíže popsána v kapitole 4.3. V oxických podmínkách probíhá snadno zejména prostřednictvím chemoautotrofních organismů, nitrifikačních bakterií (Hlavínek 2001). To jsou organismy s dlouhou generační dobou, z čehož vyplývá pro systémy, ve kterých se mají uplatnit, požadavek na dostatečné stáří kalu, ve kterém se vyskytují. Dalším důležitým faktorem je teplota. Při obvyklých teplotách odpadní vody (15 - 20°C) je zpravidla požadováno stáří kalu alespoň 5 dnů. Za teplot menších jak 10°C probíhá nitrifikace již velice pomalu. Nezbytná je pro nitrifikaci také dostatečná koncentrace rozpuštěného kyslíku, která by neměla v oxickém prostoru reaktoru klesnout pod 0,5 - 2mg/l. Optimální hodnoty pH pro růst nitrifikačních bakterií je kolem 8,0, přípustné minimum je kolem 6,0 (Hlavínek, Hlaváček 1996).

Během nitrifikace dochází k poměrně velké spotřebě kyslíku (4,33g O₂/1g amoniakálního dusíku) a k uvolňování vodíkových iontů H⁺, které okyselují dané prostředí. To je pro nitrifikační proces nepříznivé. Snižování pH je tedy nutné kompenzovat, nejčastěji přidáváním vápna nebo sody (Hlavínek, Hlaváček 1996; Hlavínek et al. 2001).

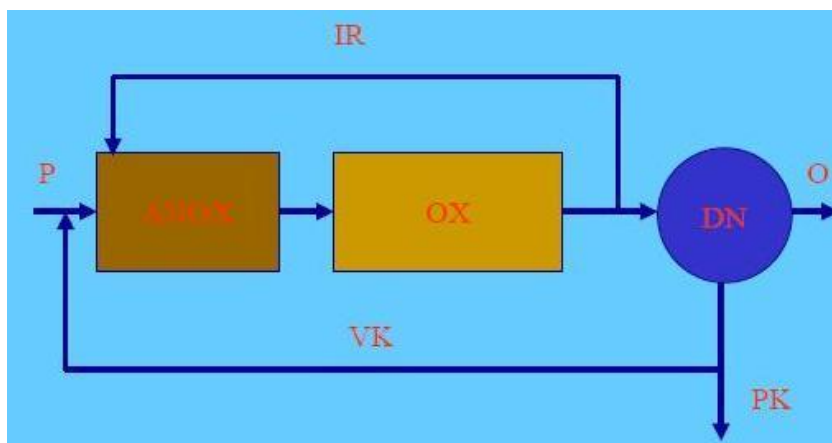
Denitrifikace

Denitrifikace, kterou se zabývá kapitola 4.5. je biochemická redukce dusičnanů na oxidy dusíku a dále na elementární dusík. Probíhá snadno za anoxických podmínek a za účasti organotrofních anaerobních mikroorganismů. Měla by následovat po nitrifikaci, aby došlo k odbourání jejích konečných produktů – dusičnanů (Hlavínek et al. 2001).

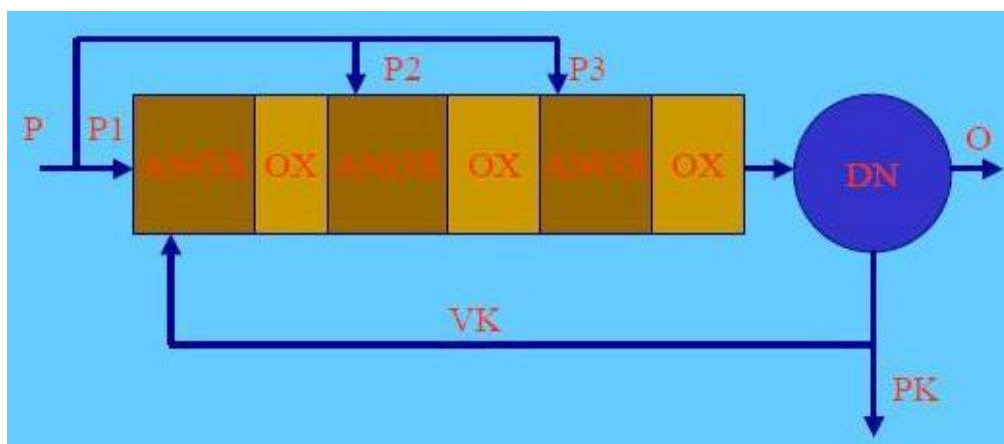
Během denitrifikace je nutné dodávat do systému organický substrát (zdroj energie a uhlíku), který je při denitrifikaci oxidován. Substrát může být externí (methanol, kyselina octová, škrob), nebo interní (organické látky z odpadních vod, primární kal apod.) (Hlavínek et al. 2001). Proces denitrifikace není tak citlivý na hodnoty pH ani rozdíly teplot. Probíhá při hodnotách pH 6-9. (Koželský 2008). Během denitrifikace se uvolňují hydroxidové ionty OH⁻, které způsobují alkalizaci prostředí a pH vody se zvyšuje, což je výhodné zejména po jeho snížení během nitrifikace (Hlavínek et al. 2001).

Aktivačních procesů biologického odstraňování sloučenin dusíku je několik typů: s prednitrifikací, simultánní nitrifikací a denitrifikací, s předřazenou denitrifikací, s opakovaným zařazením anoxických a oxických zón a další. Typ systému se volí v závislosti na charakteristice odpadní vody, primárním

stupni čištění, požadavcích na kvalitu odtoku, typu aeračního zařízení, minimální a maximální provozní teplotě, typu použitých dosazovacích nádrží a dalších (Hlavínek et al. 2001).



Obrázek 7 Princip aktivace s predenitrifikací (Hlavínek 2009)



Obrázek 8 Princip aktivace s opakovaným zařazením oxických a anoxických zón (Hlavínek 2009)

9.1.2 Fyzikálně-chemické metody odstraňování dusíku

Fyzikálně-chemické metody čištění odpadních vod se využívají v případě, že nelze provádět biologické čištění (např. odstraňování dusíku z problematických odpadních vod). Bývají zpravidla finančně náročnější než biologické metody (Hlavínek et al. 2001).

Oxidace chlorem

Oxidace chlorem se používá na odstraňování amoniakálního dusíku z vody (Hlavínek et al. 2001). Chlor je jediným činidlem, kterým lze ve vodných roztocích amoniakální dusík snadno oxidovat. Při oxidaci chlorem vznikají chloraminy a v závislosti na poměru mezi počáteční koncentrací amoniakálního dusíku a chloru elementární dusík a případně N_2O a dusičnany (při zvyšujícím se látkovém poměru mezi chlorem a amoniakem se postupně tvoří chloraminy a za určitých podmínek převážně elementární dusík, za přebytku chloru a v alkalickém prostředí může probíhat oxidace až na dusičnany) (Pitter 1999).

Nevýhodou této metody jsou vysoké provozní náklady a možnost vzniku toxických chlorovaných uhlovodíků (Hlavínek et al. 2001).

Intenzivní aerace

Při intenzivní aeraci se nejprve zvýšením hodnoty pH nad 10 převede většina amonných iontů NH_4^+ na rozpuštěný plynný amoniak NH_3 . Ten se následně vytěsňuje (stripuje) dmýcháním vzduchu nebo

gravitačně zkrápěním vody ve věžovém reaktoru a odtok musí být neutralizován. Touto metodou lze odstranit až 98% dusíku a je vhodná pro silně znečištěné průmyslové odpadní vody (Hlavínek et al. 2001).

Iontová výměna

Při iontové výměně probíhá zachycování na měničích iontu (iontoměničích neboli ionexech). Dochází k výměně amonných iontů za iont, v jehož cyklu iontoměnič pracuje. Reakce probíhá v nádrži (koloně), kterou odpadní voda protéká. Amonné ionty se váží na náplň kolony a v odtékající vyčištěné vodě je koncentrace amonných iontů podstatně nižší. Při velkých objemech čištěné odpadní vody je tato metoda finančně náročná (Hlavínek et al. 2001).

Mezi další procesy čištění patří například membránové procesy, oddestilování z alkalického prostředí a vysrážení ve formě fosforečnanu amonno-hořečnatého. Tyto metody se však zpravidla nepoužívají při čištění odpadních vod (Hlavínek et al. 2001).

10. ZÁVĚR

Svou bakalářskou práci jsem koncipovala jako literární rešerši popisující problematiku dusíku v přírodních vodách, jeho chování a vlastnosti. Je vhodným podkladem pro další výzkum v oblasti kontaminace povrchových a podzemních vod dusíkem a jeho sloučeninami.

Rozborem problematiky jsem zjistila, které formy dusíku jsou v přírodních vodách nejběžnější a jakých přeměn se účastní. Vliv dusíku na přirozené ekosystémy závisí na formě výskytu a jeho množství. Přirozená koncentrace dusíku má pozitivní vliv a dusík slouží jako nutrient. Ukázalo se však, že cyklus dusíku je velice ovlivněn antropogenní činností, čímž dochází ke zvýšeným vstupům dusíku do přirozených ekosystémů a tedy i do vodního prostředí, na který mají negativní vliv. Mimo to lidská činnost je také příčinou zvýšených emisí N_2O do atmosféry, který narušuje ozonoféru a podílí se na skleníkovém efektu. V ekosystémech nenarušených lidskou činností existuje přibližně rovnovážný stav mezi molekulárním dusíkem v atmosféře, který je přirozeně přeměňován na fixované formy, a množstvím dusíku vráceným do atmosféry přirozenými procesy. Tyto přirozené procesy je v důsledku eliminace zvýšeného množství dusíku v přírodním prostředí důležité podporovat a zavádět určitá opatření.

Na základě provedeného rozboru jsem popsala vhodné metody pro eliminaci výskytu dusíku v přírodních vodách ovlivněných lidskou činností. Eliminační procesy spočívají v zachování přirozených procesů a uvědomělém přístupu k životnímu prostředí (zemědělská činnost, průmyslová výroba a jiné). Mezi možnými opatřeními uvádím například čištění odpadních vod, kde jsem přiblížila metody čištění odpadních vod využívajících přirozených procesů, během kterých dochází k odbourávání sloučenin dusíku mikroorganismy – nitrifikace, denitrifikace.

Z hlediska zjištěných dopadů zvýšených koncentrací dusíku na vodní ekosystém je důležité jeho koncentrace pocházející z antropogenních zdrojů co nejvíce eliminovat a efektivně se snažit zabránit jeho vstupu do povrchových a podzemních vod.

11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Addiscott T. M., 2005. *Nitrate, Agriculture and the Environment*. CABI Publishing, Wallingford, 291 str.
- Ambrožová J., 2001. *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 226 str.
- Aneja V. P., Roelle P. A., Murray G. C., Southerland J., Erisman J. W., Fowler D., Asman W., Patni N., 2001. *Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment*. Atmospheric Environment, 35: 1903-1911.
- Arkchipchenko I. A., Salkinoja-Salonen M. S., Karyakina J. N., Tsitko I., 2005. *Study of three fertilizers produced from farm waste*. Applied Soil Ekology, 30: 126-132.
- Bashkin V. N., 2002. *Modern biogeochemistry*. Kluwer Academic Publisher, USA, 574 str.
- Bouwman L., Van Vuuren D., 1999. *Global assessment of acidification and eutrophication of natural ecosystems*. United Nations Environment Programme, National Institute of Public Health and the Environment, Nairobi, UNEP/RIVM, UNEP/DEIA&EW/TR, 99-6, 52 str.
- Boyd S. R., 2001. *Nitrogen in future biosphere studies*. Chemical Geology, 176: 1-30.
- Braniš M., Hůnová I., 2009. *Atmosféra a klima: Aktuální otázky ochrany ovzduší*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 351 str.
- Canfield D. E., Glazer A. N., Falkowski P. G., 2010. *The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle*. Science, 330: 192-196.
- Clark H., Kremer J. N., 2005. Estimating direct and episodic atmospheric nitrogen deposition to a coastal waterbody. Marine Environmental Research, 59: 349-366.
- Dočkal J., 2003. *Základné technológie v životnom prostredí*. Vydavateľstvo TU vo Zvolene, Zvolen, 138 str.
- Fetter C.W., 1999. *Contaminant hydrogeology*. Waveland Press, Inc., USA, 500 str.
- Hejčman M., Pavlů V., 2010. Hnojení – novodobý nástroj nebo odvěká součást zemědělství? Vesmír, 89: 598.
- Hem J. D., 1989. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. USGS, Washington, 384 str.
- Hlavínek P., Hlaváček J., 1996. *Nové trendy v čištění odpadních vod*. NOEL 2000 s.r.o., Brno, 85 str.
- Hlavínek P., Mičín J., Prax P., 2001. *Průručka stokování a čištění*. NOEL 2000 s.r.o., Brno, 251 str.
- Hruška J., Krám P., Moldan F., 1996. Vliv kyselého deště na povrchové vody. Vesmír, 75: 373.
- Hruška J., Oulehle F., 2008. Dusík v lesních ekosystémech. Vesmír, 87: 866 – 869.
- Kaur H., 2010. *Environmental Chemistry*. Global Media, Jaipur, 707 str.
- Kendall C., McDonnell J.J., 1998. *Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments*. In: Isotope Tracers in Catchment Hydrology, Elsevier Science B.V., Amsterdam, str. 519-576.
- Kingston E., Bowersox V., Zorrilla G., 2000. *Nitrogen in the Nation's Rain*. National atmospheric deposition program, Illinois, 16 str.
- Klein G., 2009. *Wastewater Management*. Global Media, Jaipur, 310 str.

Koželský J., 2008. Minimalizace množství nutrietů a odpadních vod vypouštěných do povrchových vod. In: JUNIORSTAV 2008, VUT v Brně, FAST, Brno, str. 274.

Kvítek T., Tippl M., 2003. *Ochrana povrchových vod před dusičnany z vodní eroze a hlavní zásady protierozní ochrany v krajině*. Zemědělské informace, č. 10/2003. Ústav zemědělských a potravinářských informací, Praha, 46 str.

Lohse K. A., Hope D., Sponseller R., Allen J. O., Grimm N. B., 2008. *Atmospheric deposition of carbon and nutrients across an arid metropolitan area*. Science of The Total Environment, 402: 95-105.

Luo Y., Yang X., Carley R. J., Perkins Ch., 2003. Effects of geographical location and land use on atmospheric deposition of nitrogen in the State of Connecticut. Environmental pollution 124: 437-448.

Maršálek B., Keršner V., Marvan P., 1996. *Vodní květy sinic*. Nadatio flos-aquae, Brno, 142 str.

Mihaljevič M., Moldan B., 2000. *Otázky biogeochemie*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 105 str.

Moldan B., 2009. *Podmaněná planeta*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 419 str.

Neff J. C., Holland E. A., Dentener F. J., McDowell W. H., Russel K. M., 2002. *The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of nitrogen cycle?* Biogeochemistry 57/58: 99-136.

Parihar P., 2008. *Applied Microbiology*. Global Media, Delhi, 11: 281-321.

Pitter P., 1999. *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568 str.

Puckett L. J., 1994. *Nonpoint and Point Sources of Nitrogen in Major Watersheds of The United States*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 94-4001, Virginia, 9 str.

Rees D. C., Howard J. B., 2000. *Nitrogenase: standing at the crossroads*. Current Opinion in Chemical Biology, Elsevier Science Ltd., 4: 559-556.

Skei J., Larsson P., Rosenberg R., Jansson P., Olsson M., Broman D., 2000. *Eutrophication and Contaminants in Aquatic Ecosystems*. AMBIO XXIX, 4-5, 184-194.

Straškrabová V., 1995. *Dusíkový paradox*. Vesmír, 74: 11.

Svensson B.H., Söderlund R., 1975. *Nitrogen, Phosphorus and Sulphur – Global Cycles*. Ecological Bulletins No 22, SCOPE Report 7, Swedish Natural Science Research Council, NFR, Sweden, 192 str.

Šimek M., 2008. 3. *Skleníkové plyny v půdě*. Vesmír, 87: 785.

Šráček O., Datel J., Mls J., 2002. *Kontaminační hydrogeologie*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 237 str.

Tlapák V., Šálek J., Legát V., 1992. *Voda v zemědělské krajině*. Zemědělské nakladatelství Brázda ve spolupráci s MŽP ČR, Praha, 320 str.

Water Environment Federation, 2005. *Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants*. McGraw-Hill Professional Publishing, USA, 643 str.

Xue D., Botte J., Baets B., Accoe F., Nestler A., Taylor P., Cleemput O., Berglund M., Boeckx P., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. Water Research, 43: 1159-1170.

<http://ag.arizona.edu/yavapai/graphics/ncycle.jpg>, 4.8. 2011

<http://www.irz.cz/node/21>, 20.8. 2011

<http://priroda.cz/clanky.php?detail=144>, 20.8. 2011

http://vitejtenazemi.cenia.cz/vzduch/popup_img.php?img=43&system=vzduch, 23.7. 2011

<http://www.vurv.cz/index.php?key=article&id=561>, 21.7. 2011

http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/hnojiva/mineralni/dusikata.htm#top, (a), 16.7. 2011

http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/hnojeni_plodin/html/okopaniny/cukrovka.htm#hnojen%C3%AD%20organick%C3%BDmi%20hnojivy, (b), 16.7. 2011

Hlavínek 2009, podklady k přednáškám, dostupné z <http://water.fce.vutbr.cz/>

VYHLÁŠKA ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Sbírka zákonů č. 252/2004 ve znění pozdějších předpisů.